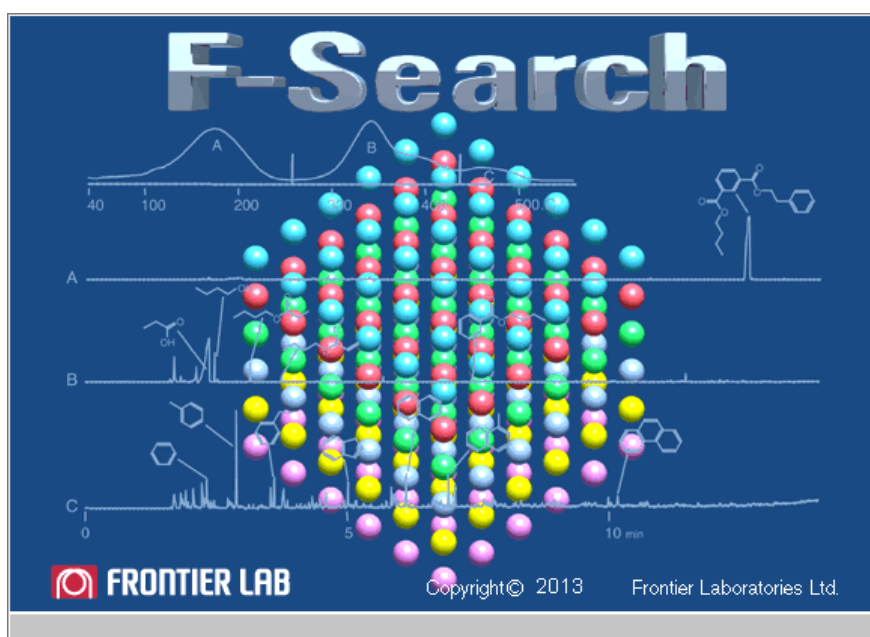
F-Search System

“All-in-One” (PY-1110E-141)

(“ポリマーと添加剤”の 質量スペクトルライブラリーとその検索ソフトウェア)

取扱説明書

製品内容のご確認

F-Search All-in-One (PY-1110E-141) は、以下の内容物から構成されておりますのでご確認下さい。出荷内容物に不備がある場合、恐れ入りますが弊社代理店あるいは弊社にご連絡下さい。

	製品名	製品単体番号	個数
検索ソフトウェア	F-Search (Ver. 3.4)	(PY-1111E-141)	1
各種ライブラリー	EGA-MS14B ライブラリー	(PY-1112E-141)	1
	PyGC-MS14B ライブラリー	(PY-1113E-141)	1
	ADD-MS13B ライブラリー	(PY-1114E-131)	1
	Pyrolyzate-MS13Bライブラリー	(PY-1115E-131)	1
	マニュアル (本マニュアル)		1

ご注意: F-Search 検索ソフトウェアのご使用には弊社より発行するパスワードが必要です。1枚のCD-ROMで、PC2台分までのパスワードを発行します。
詳細は第3章をご参照下さい。

お客様が、本製品を使用して得られた結果、情報について、弊社は一切の責任及び義務を負いません。

このマニュアルにはF-Search, EGA-MS14Bライブラリー、PyGC-MS14Bライブラリー、ADD-MS13Bライブラリー、およびPyrolyzate-MS13Bライブラリーの説明が含まれています。

添加剤Py-GC/MSライブラリーの質について

添加剤Py-GC/MSライブラリー (ADD-MS13Bライブラリー：PY-1114E-131) をご購入いただきましてありがとうございます。本ライブラリーの性能を十分に活用するために、このマニュアルを読むことをお勧めします。

本ライブラリーの質量スペクトルには、マイクロ加熱炉型パイロライザーの600℃で添加剤を分解して得られた、熱分解生成物のクロマトグラム上の多様な種類のピークのスペクトルが含まれています。600℃の高温下では、添加剤の一部は分解されたり、されなかったりするため、結果として得られるクロマトグラムには小さなピークから比較的大きなピークまで、多くのピークが観察されます。一般に、質量スペクトルの質はクロマトグラムの強度に依存します。通常、小さなピークから得られる質量スペクトルはノイズが多く、親イオンが存在しにくいため、一般的には未知試料の同定にはこのようなスペクトルは使用されません。しかし、このような質量スペクトルでも、保持指標と組み合わせることで、未知試料の同定に有用であると考えられますので、本ライブラリーにはそのようなスペクトルも合わせて登録されています。

第1章 はじめに

この度は、弊社のポリマー/添加剤ライブラリーと検索ソフトウェア (F-Search) をご購入いただきまして誠にありがとうございます。F-Searchは、検出器に質量分析計 (MS) を用いて、未知ポリマー試料を発生ガス分析法 (Evolved Gas Analysis: EGA) と熱分解ガスクロマトグラフ法 (Pyrolysis-Gas Chromatography: Py-GC) を用いて測定したデータから、未知ポリマーとそれに含まれる未知添加剤を、ライブラリーに対して検索する簡易定性分析用の支援ソフトウェアです。

EGAやPy-GCのデータは、極めて多くの情報が得られるにもかかわらず、その解釈には従来は勘と経験を要していたため、多くの研究者や工場の品質管理担当者などから、その支援システムの開発が要望されていました。弊社はそのような要望に応えるべく各種の検討により、高信頼性・高性能で昇温プログラミングが可能なマルチショット・パイロライザーの製品化に加えて、このパイロライザーを利用した、発生ガス分析法 (EGA法) を提案し、試料構成の全成分の熱特性プロファイルが得られることを提案しました。今回、ポリマーの発生ガスライブラリー“EGA-MS14Bライブラリー”、およびパイログラムのライブラリー“PyGC-MS14Bライブラリー”には、新たに390種類のポリマーが追加され、ポリマーの解析がさらに便利になりました。添加剤のライブラリー“ADD-MS13Bライブラリー”は添加剤の熱分解生成物に加え、添加剤そのものの情報と、それらのMSスペクトルと保持指標も加わっており、有効活用していただけるように構成したものです。358種類の添加剤について600℃でのパイログラム、内70種類の添加剤については400℃での熱脱着データが登録されています。さらに、パイログラム上の熱分解生成物のライブラリー“Pyrolyzate-MS13Bライブラリー”には165種類のポリマーのデータが登録されており、内33種類のポリマーについて水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) 共存下の反応熱分解によって生成したメチル化誘導体の情報が登録され、より詳細な解析が可能となっています。

本製品を十分に活用するために、ご使用前にこのマニュアルをお読み下さい。

日本国特許： 3801355
US特許　　： 6444979 B1

第2章 **F-Searchで使用する各種ライブラリーの仕様**

◆収録ポリマー数 ： 700種類 EGA-MSライブラリー
： 700種類 PyGC-MSライブラリー (33種類は反応熱分解データも含む)
： 165種類 Pyrolyzate-MSライブラリー (33種類は反応熱分解データも含む)
“Pyrolysis - GC/MS Data Book of Synthetic Polymers
-Pyrograms, Thermograms and MS of Pyrolyzates-”
編・著 TSUGE Shin, OHTANI Hajime, WATANABE Chuichi
2011年 エルゼビア・ジャパン株式会社 に記載の全ポリマーを含む

◆収録添加剤数： ADD-MSライブラリー 358種類 (70種類は400℃での熱脱着データも含む)
『ポリマー用添加剤の標準スペクトル・データ集 ' 94/95年版』
柘植 新・高山 森 編
1994年 日本科学情報株式会社 に記載の主要な有機添加剤を含む

◆データには、化合物名、組成式、分子量、測定条件、スペクトル測定範囲を記載

◆検索可能データ形式： バー型データ (四重極GC/MSで採用)

◆収録スペクトル数
EGA-MS14Bライブラリー ： 1381
PyGC-MS14Bライブラリー ： 2014
ADD-MS13Bライブラリー ： 3370
Pyrolyzate-MS13Bライブラリー ： 3173

◆収録クロマトグラム数
EGA-MS14Bライブラリー ： 700
PyGC-MS14Bライブラリー ： 733
ADD-MS13Bライブラリー ： 428
Pyrolyzate-MS13Bライブラリー ： 198

◆媒体 ： CD-ROM１枚

◆ユーザー準備品
PCシステム ： Microsoft Windows 8 (32および64bit), 7 (32および64bit), Vista (32および64bit), XP

◆所要HD容量 ： 200MB

◆適用ＭＳデータ形式： Agilent (ChemStation), 島津製作所, 日本電子
その他のMS：NetCDF (AIAフォーマットのファイル形式)

第3章 **F-Search** のインストール

3.1 旧バージョンをご使用中のお客様へ

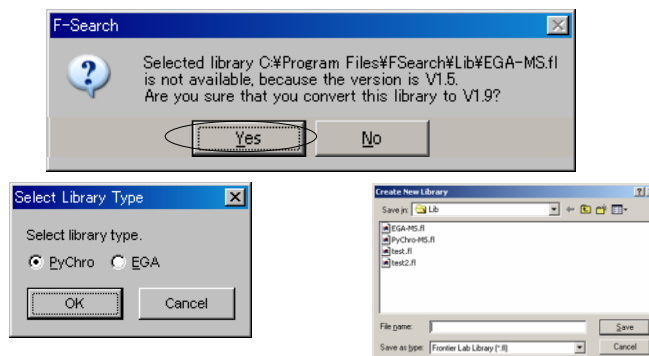
3.1.1 インストールに際しての注意点

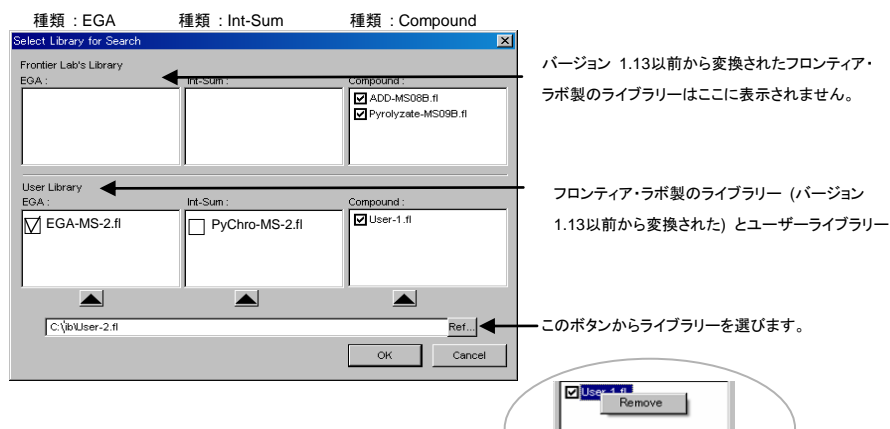
F-Search Ver. 3.4 へのアップグレード (PY-1110E-U14x、又はPY-1111E-U14x) をインストールする場合：ご使用中のF-Searchをアンインストールせずに、インストールを開始して下さい。

お客様ご自身で作成、編集されたライブラリー (拡張子 .fl のファイル) は削除されることはありませんが、念のため、安全な別の場所にコピーすることをお勧めします。

3.1.2 バージョン1.13以前で使用したライブラリーの使用上の注意点

バージョン1.13以前のフロンティア・ラボ製のライブラリー、およびお客様が独自に構築したライブラリーは、最新のF-Searchで使用するためにデータ変換が必要です。その方法は図 3.1に示すように、起動時あるいは旧バージョンのライブラリーを読み込む際に、 (手順は5.1.12項参照) 変換するかどうかを尋ねられるので、ここで「はい」を選択してください。次に、PyChroあるいはEGAどちらかのライブラリーの種類を選びます。さらに、変換先として新規作成されるライブラリーファイル名を入力します。変換元のライブラリーに上書きすることはできませんので、ご注意下さい。

旧バージョンのライブラリーには、質量スペクトル作成時間範囲、EGAデータ温度範囲など一部の情報がないため、これらはF-Searchソフトウェアで自動的に定めた数値を表示します。また、ここで変換したライブラリーはフロンティア・ラボ製のライブラリーであっても、自動的にフロンティア・ラボ製のライブラリーとして読み込まれません。5.1.12項に示すように、ユーザーライブラリーと同様に設定することで、初めて検索対象のライブラリーとなります。

(a)　変換のプロセス

メニューバーから[Library] - [Select ILbrary for Search]を選びます。

この画面のリストからライブラリーをのぞくときは、マウスの右ボタンをクリックし、“Remove”.を選択します。(実際のライブラリーファイルは削除されません)

(b)　検索のためのライブラリー選択

図 3.1　1.13以前のバージョンから現バージョンへの変換

3.1.3　　バージョン2.0xで使用したライブラリーの使用上の注意点

バージョン2.0xのフロンティア・ラボ製のライブラリーは、最新の検索ソフトウェアF-Searchで使用するためにデータ変換が必要です。その方法は図 3.2に示すように、F-Search起動時および旧バージョンのライブラリーを読み込む際に、(手順は5.1.12項参照)変換するかどうかを尋ねられるので、ここで「はい」を選択してください*1 。次に、EGA, PyGC, Additiveのいずれかのライブラリーの種類を選びます*2 。変換されたライブラリーが、F-Searchがインストールされたフォルダ (初期値では、C:¥Program Files¥FSearch¥) 直下のLibフォルダにあれば、5.1.2項で示すように、F-Search起動時に、自動的にフロンティア・ラボ製のライブラリーとして読み込まれます。

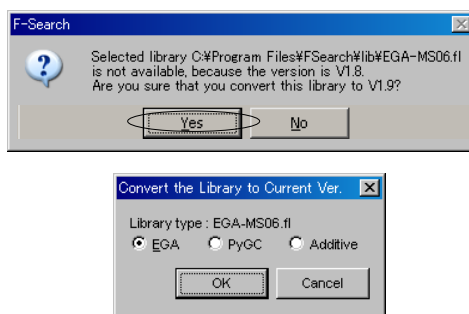



図 3.2　2.0xのバージョンから現バージョンへの変換

*1：「いいえ」を選択すると、F-Search起動時に常に変換を促すダイアログが開きます。これを止めるためには、F-Searchがインストールされたフォルダ（デフォルトでは、C:¥Program Files¥FSearch¥）直下のLibフォルダから、この旧ライブラリーを移動させてください。

*2：実際のライブラリーの内容と異なる種類を選択してしまった場合には、F-Searchのメニューの[Library] - [Select Libraries]から開く画面で、図 3.3のように該当のライブラリーを選択し、マウスボタンの右クリックで表示されるポップアップメニューから、正しい種類に訂正することができます。

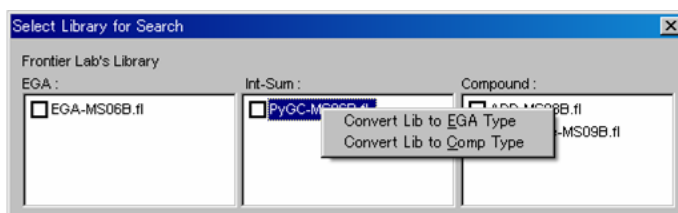



図 3.3　ライブラリーの種類の再設定

3.2　インストール手順

3.2.1　検索ソフトウェア F-Search のインストール (PY-1110E-141, PY-1111E-141)

CD-ROMドライブにF-Search のCD-ROM をセットします。インストーラーが起動しますので、案内に従いプログラムをインストールして下さい。

① [スタート] - [プログラム] - [F-Search] - [F-Search] を選択して下さい。図 3.4のプロテクト解除画面が表示されます。図 3.4のBにパスワードを入力して、プロテクトを解除します。

② パスワードは、弊社ホームページ (http://www.frontier-lab.com/jp) で取得できます。

③ パスワード取得にあたり、ユーザー登録をお願いします。図 3.4の Aに表示される PcIDと同梱CDに印刷されているSerial Numberをご準備いただき、弊社ホームページにアクセスしてください。日本語ページより、「サポート」、「パスワード」、「F-Search」を選択して、「ユーザー登録・パスワード発行」ページを表示させます。画面の指示に従い登録をしていただくと、パスワードが発行されます。パスワードは画面に表示されると同時に、ご登録いただいたE-メールアドレス宛に自動的に送られます。

④ もし弊社ホームページにアクセスできない場合は、PcIDと製品のSerial Numberを、お客様の連絡先と共に、メール (cs@frontier-lab.com) または FAX (024-935-5102) にてご連絡下さい。お急ぎの際は、弊社に電話 (024-935-5100/顧客支援部)にてご連絡下さい。

⑤ パスワードを図 3.4中の Bに入力し、[OK] ボタンを押して下さい。 これでプロテクトが解除され、続いて図 3.5の画面が起動します。

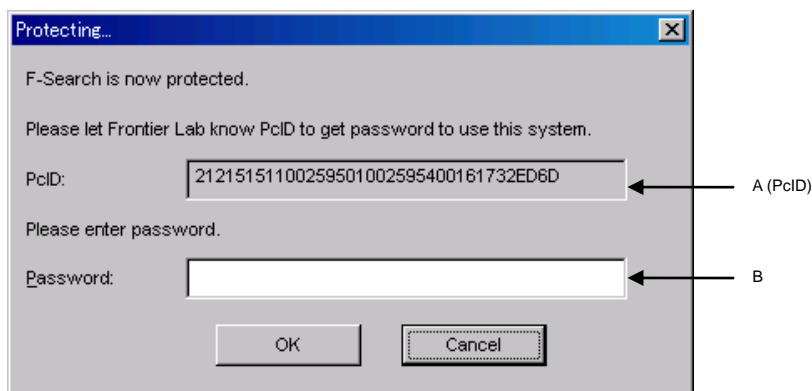



図 3.4 プロテクト解除のためのパスワード入力画面

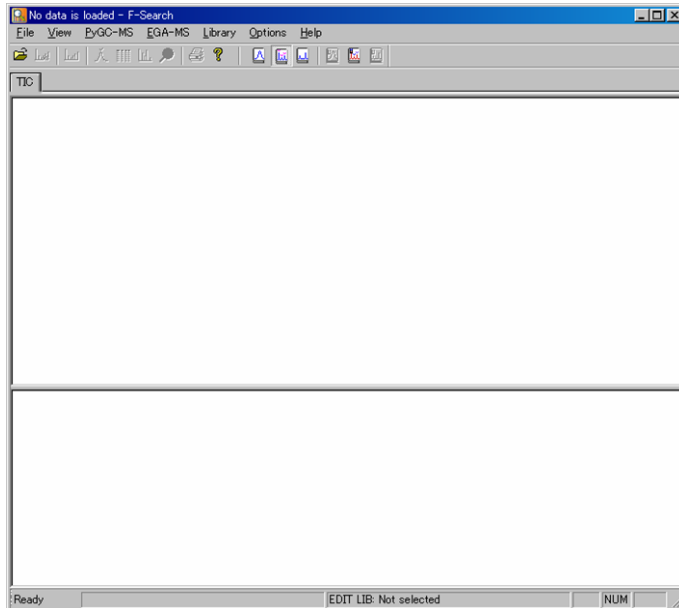



図 3.5　プロテクト解除後のF-Search起動画面

3.2.2　　検索ソフトウェアのアンインストール　(PY-1110E-141, PY-1111E-141)

ご使用されない場合には、PCから削除できます。[スタート] - [プログラム] - [F-Search] - [Uninstall]を選択してください。または、コントロールパネルから、[プログラムの追加と削除] - [F-Search]を選択してください。案内に従ってアンインストールを行ってください。

3.2.3　　ライブラリーのインストール　(PY-1112E-141, PY-1113E-141, PY-1114E-131, PY-1115E-131)

CD-ROMドライブにCD-ROM をセットします。インストーラーが起動しますので、案内に従いプログラムをインストールして下さい。インストール先はすでに存在するF-Searchソフトウェアと同じフォルダを指定してください。直下のLibフォルダの下にライブラリーファイルが追加されます。

3.2.4　　ライブラリーのアンインストール　(PY-1112E-141, PY-1113E-141, PY-1114E-131, PY-1115E-131)

ご使用中のライブラリー削除のためのアンインストーラーはありませんので、このライブラリーを削除するには、エクスプローラでファイルを直接削除してください。

第4章 **F-Searchで使用する各種ライブラリーの概要**

4.1 発生ガス分析法 **(EGA)** と熱分解ガスクロマトグラフィー法 **(Py-GC)**

4.1.1 発生ガス分析法

　発生ガス分析法 (Evolved Gas Analysis, EGA) とは、“物質の温度を調整されたプログラムに従って変化させながら、その物質から放出される揮発性生成物の種類および／または量を温度の関数として測定する技法”で、国際熱測定連合 (International Confederation for Thermal Analysis: ICTA) で定義されています。

4.1.2 熱分解ガスクロマトグラフィー法

　熱分解ガスクロマトグラフィー (Pyrolysis Gas Chromatography; Py-GC) とは、GCの注入口に温度制御された熱分解装置を用いて、試料を400から800℃程度の一定温度で、Heなどの不活性なキャリヤーガスの気流中で熱分解して得られた熱分解生成物をGCの分離カラムで分離し、パイログラムとして記録する手法です。

4.2 登録ライブラリーで使用したポリマーと添加剤について

4.2.1 ポリマー

　ライブラリーに登録された700種の各種ポリマーは、新規開発、あるいは特殊な変性ポリマーを除けば、現在使用されている代表的なポリマーです。一覧情報は、インストール先フォルダ (初期設定では：C:¥Program files¥Fsearch¥List) のPDFファイル Polymer-MS_List.pdf をご参照ください。

4.2.2 添加剤

　ライブラリーに登録された358種添加剤は、現在使用されている代表的な添加剤です。一覧情報はインストール先フォルダ (初期設定では：C:¥Program files¥Fsearch¥List) の ADD-MS_List.pdfをご参照ください。

4.3 **F-Search**ライブラリーの登録内容

4.3.1 ポリマー/添加剤の共通項目

　データ測定条件として、パイロライザー昇温プログラム、GCオーブン昇温プログラム、使用カラム、キャリヤーガス、MS検出器の情報が登録されています。

4.3.2 EGA-MS14Bライブラリー

　EGA-MS14Bライブラリーは、各ポリマーのEGAサーモグラムにおける主ピーク範囲の質量スペクトルからバックグラウンドを差し引いた質量スペクトルから構成されています。図4.1に示すように、ここにはポリマー名、組成式、ピークの保持時間範囲、加熱温度範囲などの情報が登録されています

図 4.1　EGA-MS14Bライブラリーの登録内容

A：Entry IDにFLTで示される番号は、『高分子の熱分解GC/MS －基礎およびパイログラム集－ 』のパイログラムに記載しているポリマー番号です。これはPY-GCのパイログラムの参照と各成分の定性情報を参照するのに便利です。

B：Mol.Weight: 9999, Retention Index: 0の数値は、不明/無効値を意味しています。

4.3.3　PyGC-MS14Bライブラリー

PyGC-MS14Bライブラリーは、パイログラムより炭素数でC1からC10、C1からC20、C１からC40の範囲で検出した各ピークの開始点から終了点までの全質量スペクトルを “積算(INT.) ” し、さらにそれらの全ての積算質量スペクトルを “合算 (SUM.) ” して得られるINT-SUM 質量スペクトルから構成されています。図 4.2に示すように、ここにはポリマー名、組成式、クロマトグラムピーク検出範囲などの情報が登録されています。

図 4.2　PyGC-MS14Bライブラリーの登録内容

A：質量スペクトルは、C1からC40の範囲の積算合算 (INT-SUM) スペクトルであることを示しています。

B：Entry IDにFLTで示される番号は、『高分子の熱分解GC/MS ー基礎およびパイログラム集ー 』のパイログラムに記載しているポリマー番号です。 これはPY-GCのパイログラムと各成分の定性情報を参照するのに便利です。

C：Mol.Weight: 9999, Retention Index: 0の数値は、不明/無効値を意味しています。

4.3.4　ADD-MS13Bライブラリー

ADD-MS13Bライブラリーは、パイログラムの単一ピークの平均質量スペクトル、および分離不可能な一連のピーク群の場合は、一定時間の範囲から得られる平均質量スペクトルから構成されています。図 4.3に示すように、ここには化合物名、組成式、ピークトップ保持時間、保持指標および測定に使用した元の添加剤名称などの情報が登録されています 。

図 4.3　ADD-MS13Bライブラリーの登録内容

4.3.5　　Pyrolyzate-MS13Bライブラリー

Pyrolyzate-MS13Bライブラリーは､パイログラムの単一ピークの平均質量スペクトルから構成されています。図 4.4に示すように、ここには化合物名、組成式、ピークトップ保持時間、保持指標および測定に使用した元のポリマー名称などの情報が登録されています 。

図 4.4　Pyrolyzate-MS13Bライブラリーの登録内容

4.4　　EGA-MS法とPy-GC/MS法による質量スペクトルの違い

発生ガス分析　(EGA)　法では、ポリマーの緩やかな連続昇温加熱により、熱分解の開始や終了温度などの熱特性と、その刻々の温度で生成する熱分解生成物の混成質量スペクトル

の情報が得られます。一方Py-GC法では、数10ミリ秒以内で試料を瞬時に熱分解して生じる生成物をGCで分析することにより、生成したフラグメントから元のポリマーの構造や末端基などの情報を得ることができます。この両者の違いは、加熱速度と熱分解生成物の測定法にあります。

加熱速度は、EGA法においては通常10から20℃/minが用いられており、試料の重力を利用した自由落下方式を用いるPy-GC法においては600℃/20msec (1,800,000℃/min) 程度です。このためEGA法では反応性の高い分解生成物間のおいては、二次反応を考慮する必要がありますが、Py-GC法ではその必要がありません。

次にEGA法とPy-GC法を用いた場合のフラグメントの違いを示します。例えば、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) やポリテトラフルオロエチレン (PTFE) などの解重合性の高いポリマーでは、EGAとPy-GC分析で得られるフラグメントの質量スペクトルはほぼ同様な結果です。

しかしながらポリ塩化ビニル (PVC) やポリ酢酸ビニル (PVAc) およびポリビニルアルコール (PVA) などのように、側鎖に極性置換基を有するポリマーでは、主鎖の切断よりも低い温度で側鎖の置換基とその隣接する水素との間で、それぞれ塩化水素や酢酸および水などが多量に脱離し、主鎖は二重結合を生成してポリエン構造となります。EGA法では側鎖の脱離後のさらなる昇温加熱により、主鎖の熱分解に伴うフラグメントの環化によって芳香族化合物が生成し、さらに2次反応により各種の複雑な化合物が生成すると考えられます。しかしながらPy-GC法では、数10ミリ秒の瞬時に熱分解が起こるために2次反応を無視することができ、その熱分解生成物はEGAと比べて、より単純となります。

その例として、PVCの発生ガス分析により得たEGAプロファイルとその全体の平均質量スペクトルを図 4.5の (A) に示し、Py-GCにより得たパイログラムとその全ピークの加算スペクトルを (B) に示します。(A) から得られた質量スペクトルと比較し、(B) より得られた質量スペクトルは、より単純なフラグメントから構成されていることが分かります。

図 4.5 (A) のEGA法による結果では、400℃以下の低温領域における脱塩素化に伴うポリエン構造化と高温領域におけるポリエン構造の主鎖熱分解に伴う2つのなだらかなピークが主として観測されます。一方図 4.5 (B) のPy-GC法により得られたパイログラムからは、各ピークの定性分析からポリマーの構造情報の知見が得られます。このようにEGA法から得られる情報とPy-GC法から得られる二つの異なる情報を互助的に使用することにより、定性分析をより確実にすることができます。また、このように二次反応を伴わないようなポリマー；例えばポリエチレン等の場合では、EGA-MSライブラリーとPyGC-MSライブラリー中のスペクトルは、同一ポリマーについて異なる場合とほぼ同一である場合があります。

EGA-MSライブラリーでは、上記のように1つの試料から2つのピークが得られた場合は、それぞれのピークの平均質量スペクトルと全体の質量スペクトルの総計3つの質量スペクトルを登録しています。一方PyGC-MSライブラリーでは、直鎖の飽和炭化水素で、C1からC10, C1からC20, C1からC40の3つの区間で自動検出した各ピークを構成する全ての質量スペクトルを積算して、さらにそれらの全ピークの質量スペクトルを加算したINT-SUM質量スペクトルを登録しています。従って、未知ポリマーの検索には両方のライブラリーを用いて検索することが有効となります。

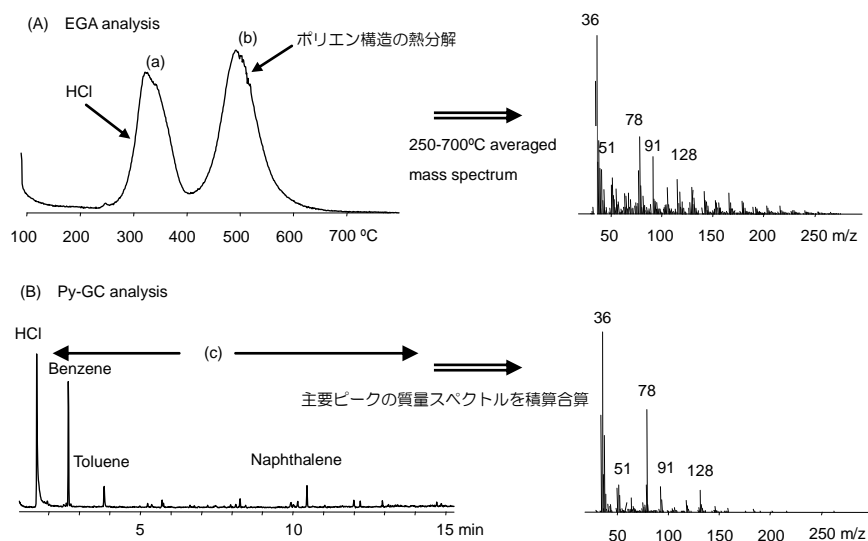



図 4.5　PVCのEGA法とPy-GC法による分析結果

第5章 F-Search (検索ソフトウェア) の操作法

5.1 F-Searchの基本操作

5.1.1 MSデータファイルの読み込み

① 質量分析計メーカーの種類を選択します。図 5.1に示すように、メニューの[Options] - [MS Data Type] から[Agilent] , [JEOL] , [Shimadzu], [NetCDF] のいずれかを選択してください。

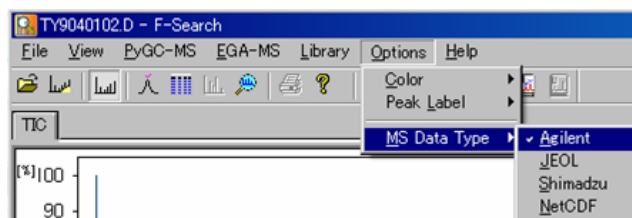



図 5.1 データタイプの選択

② 図 5.2に示すように、メニューの[File] - [Load] を選択して下さい。表示されたウィンドウでMSデータファイルを選択し、 [OK] ボタンを押して下さい。クロマトグラム/サーモグラムが表示されます。

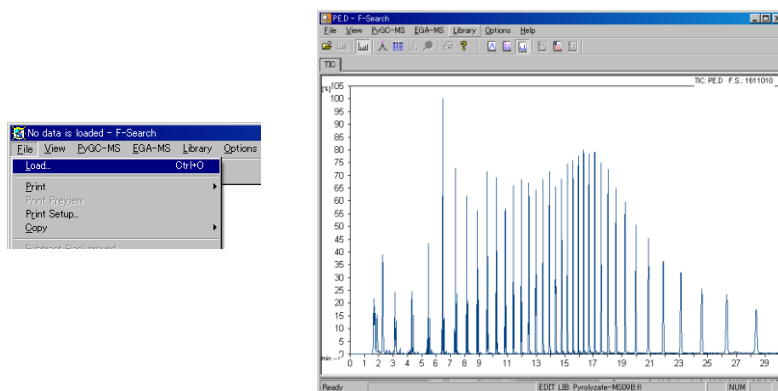



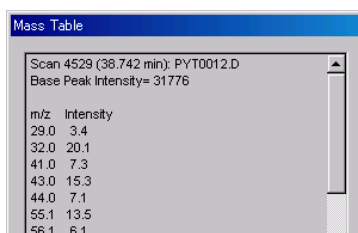
図 5.2 MSデータファイルの読み込みとクロマトグラムの表示

5.1.2 クロマトグラムの拡大

クロマトグラムのウィンドウ中で、拡大したい部分をマウス左ボタンでドラッグして囲んで下さい。その後左ボタンを離すと、囲った範囲が拡大されて表示されます。拡大を元に戻す場合には、クロマトグラムウィンドウ内でマウス左ボタンをダブルクリックしてください。

5.1.3　質量スペクトルの表示

クロマトグラムのウィンドウ中で、質量スペクトルを採取したい時間にカーソルを合わせて、マウス右ボタンをダブルクリックして下さい。質量スペクトルウィンドウに質量スペクトルが表示されます。質量スペクトルの拡大は前項のクロマトグラムの拡大と同様の手順です。

5.1.4　平均質量スペクトルの作成

任意の時間範囲の平均質量スペクトルを作成する場合には、クロマトグラムのウィンドウ中で、作成したい平均質量スペクトルの開始から終了時間の範囲を、マウス右ボタンでドラッグしてください。

5.1.5　質量スペクトルの減算

質量スペクトルから、バックグラウンドの質量スペクトルを減算することができます。5.1.3項または5.1.4項の方法で、最初に質量スペクトル (A) を作成し、表示させます。次に同様の方法でバックグラウンドの質量スペクトル (B) を作成し、表示させます。メニューの[PyGC-MS] - [Subtract]あるいは[EGA-MS] - [Subtract]を選ぶと、質量スペクトル (A) - 質量スペクトル (B) が得られます。メニューの[PyGC-MS]あるいは[EGA-MS]のどちらを選択しても同じ減算結果となります。

5.1.6　MSテーブルの表示

図 5.3に示すように、メニューの[View] - [Mass Table...]から、質量数と強度の表示が可能です。

図 5.3　MSテーブル表示

5.1.7　クロマトグラム、質量スペクトルの印刷

メニューの[File] - [Print]から、TICクロマトグラム、質量スペクトル、それらの両者を印刷することができます。

5.1.8　クロマトグラム、質量スペクトルのクリップボードへのコピー

メニューの[File] - [Copy]でクリップボードにコピーすることができます。これをPower

Pointファイルに貼り付けして、報告資料を作成することができます。フォントや線の太さを変更するには、グループ解除してから行います。

5.1.9　クロマトグラム、質量スペクトルの表示色、ラベルの設定

図 5.4に示すように、メニューの[Options] - [Color]で各チャートの色を設定することができます。[Default]ボタンを押すと初期設定の色に戻すことができます。

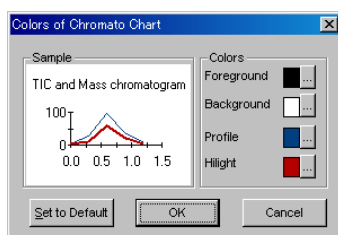



図 5.4　色設定

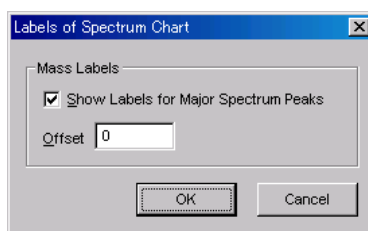



図 5.5　ラベル設定

ラベル設定では、図 5.21　ピーク検出に示すように、クロマトピーク検出後に各ピーク頂に保持時間を表示し、質量スペクトルでは主ピークの質量数を表示することができます。図 5.5に示すように、メニューの[Options] - [Peak Label]でこれらのラベル表示のON/OFFを設定することが可能です。また、[Offset]で、ピーク頂点とラベルとの距離をピクセル単位で指定可能です。

5.1.10　マスクロマトグラムの表示 (任意質量数の表示)

マスクロマトグラフィーは、特定質量数のイオン強度を選択し横軸を時間としてクロマトグラムを得る同定方法として用いられています。メニューの[View] - [Mass Chromatograms...] から、図 5.6に示すように、最大6個までの任意質量数を選択できます。図 5.7で示すように、マスクロマトグラム上の任意の位置で、マウスを右ダブルクリックするとそのスペクトルが最下段に表示され、バックグランドとして任意位置の質量スペクトルを表示してから、減算することも可能です。TICとマスクロマトグラムを参照しながら、最適な保持時間の位置における質量スペクトルを得ることができます。TICと質量スペクトルのみの表示に戻すときは、メニューから[View] - [TIC]を選びます。

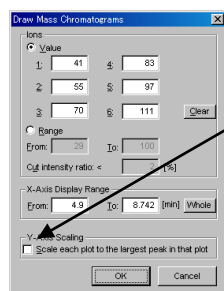



図 5.6　マスクロマトグラム設定

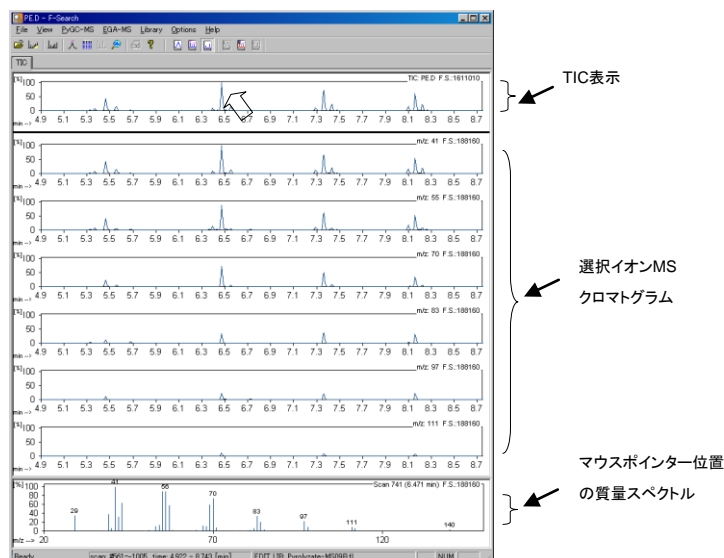



図 5.7　マスクロマトグラム

5.1.11　多イオンマスクロマトグラムの2次元表示

任意質量数範囲で、指定した強度以上のイオン数 (m/z) を自動的に選択し、クロマトグラムを描画します。メニューの[View] - [Mass Chromatograms...]から、描画するイオン数を決めるため、図 5.8に示すように、質量数範囲と、表示を行う最小強度の割合を入力します。この機能を利用すると、TICでは単一のピークに見えても、実際には複数の化合物が重なっている状態を知ることができます。図 5.9では保持時間2.57分付近のピークには、別のピークが重なっていることが下のマスクロマトグラムからわかります。また、各化合物のピークのバックグラウンドを適切に引くことができるため、質の高い質量スペクトルを得ることができ、検索結果をより正確に求めることができます。

図 5.8　マスクロマトグラム設定

(a) 画面表示　　(b) 質量スペクトルとPyrolyzates-MSライブラリーによる検索結果

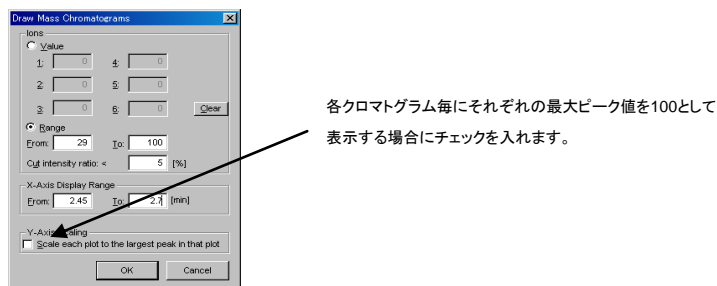
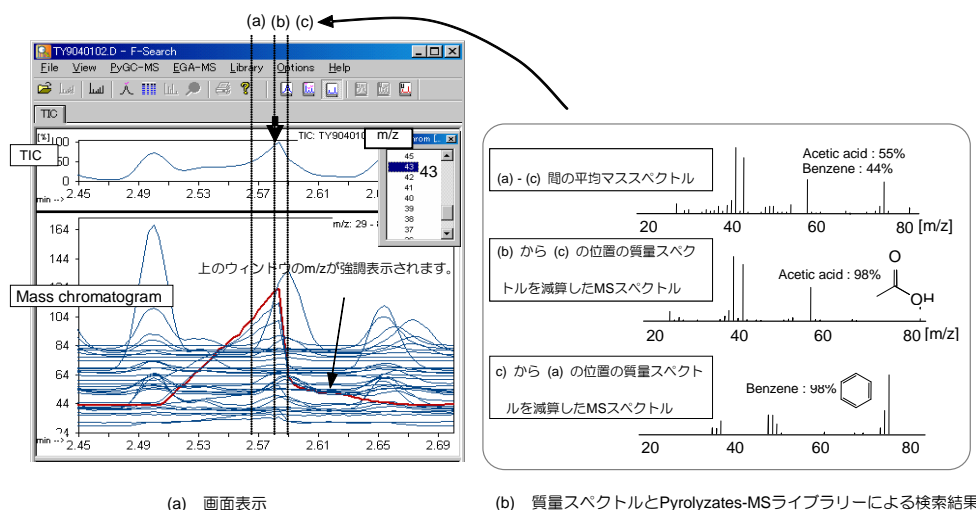



図 5.9 多イオンマスクロマトグラムの2次元表示

5.1.12 複数クロマトグラムの表示

最大7つまでのクロマトグラム (TIC) を表示することができます。メニューの [View] - [Overlayed TIC...] から、MSデータファイルを選択することで、図 5.10 (a) のように重ね表示ができます。一方、図 5.10 (b) のような個別表示をするには、メニューの [View] - [Merged Format] のチェックをオフにしてください。

(a) TICの重ね表示　　(b) TICの個別表示

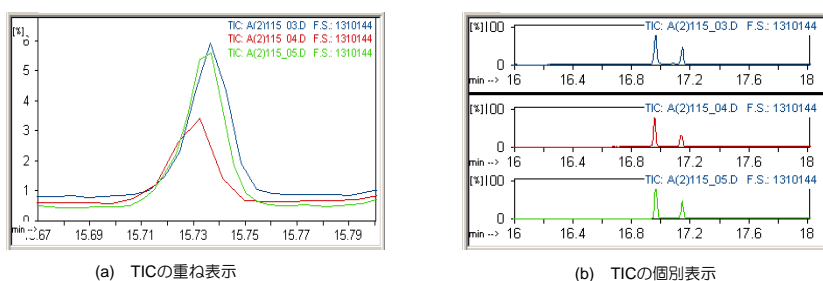



図 5.10 クロマトグラムの比較表示

5.1.13 クロマトグラムからの任意の質量スペクトルの減算

クロマトグラム上のバックグラウンドや妨害ピークを除去するために、任意の質量スペクトルを減算することができます。

① クロマトグラム上の任意のデータポイントの質量スペクトルの減算

クロマトグラム上で、マウスの右ボタンをダブルクリックし、質量スペクトルを表示させせます。次にメニューの [File] - [Subtract Background] を選ぶことで、この質量スペクトルをクロマトグラムから減算した結果のクロマトグラムが表示されます。減算後のデータは、元のMSデータと同じフォルダのSBフォルダ中に保存されます。

② 任意の質量スペクトルの減算
メニューの [File] - [Subtract Ions...] を選んで表示されるダイアログで、最大6個のm/z値とその強度を指定することで、任意の質量スペクトルの減算が実行されます。減算後のデータは、元のMSデータと同じフォルダのSBフォルダ中に保存されます。

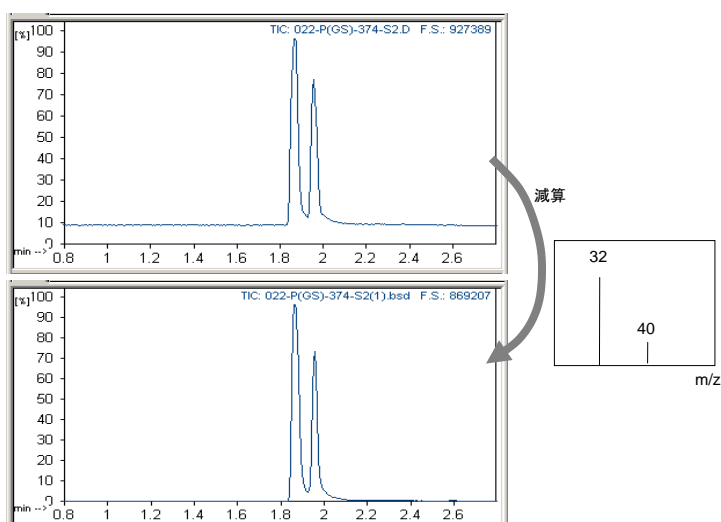



図 5.11 TICからの任意の質量スペクトルの減算

5.1.14 ライブラリーの選択

フロンティア・ラボ製のライブラリーは、検索対象に応じて使い分けが可能です (表 5.1参照)。ライブラリーは、その質量スペクトルの作成手法に応じて表 5.2に示すようにEGA (5.2項参照) 、Int-Sum (5.3項参照) 、Compound (5.4項参照) の3種類が存在し、さらにフロンティア・ラボ製のライブラリーと、お客様がご自身で作成したライブラリーに分けられます。F-Searchがインストールされたフォルダ (初期値ではC:¥Program Files¥FSearch) の下の¥Libフォルダにある、フロンティア・ラボ製のライブラリーはF-Search起動時に自動的に読み込まれます。一方、ユーザーライブラリーは、使用する前にメニューの[Library] - [Select Libraries for Search] のライブラリー選択ダイアログから図 5.12 検索に使用するライブラリーの選択に示すように追加設定する必要があります。ライブラリー選択ダイアログでチェックを入れたライブラリーのみが検索で使用されます*1 。また、これらのライブラリー選択は、図 5.13に示すように、ツールバー上のボタンからも可能です。

*1 : EGAとInt-Sumを同時に検索対象とするなどの、作成手法の異なるライブラリーを同時に選択することはできません。

表 5.1　フロンティア・ラボ製のライブラリーの選択

データ測定手法	ライブラリー種類	検索対象物	ライブラリーファイル
発生ガス分析法 (EGA-MS)	EGA	高分子材料	EGA-MS14B.fl
熱分解GC/MS法 (Py-GC/MS)	Int-Sum	高分子材料	PyGC-MS14B.fl
反応熱分解GC/MS法 (THM-GC/MS)	Int-Sum	高分子材料	PyGC-MS14B.fl
熱分解GC/MS法 (Py-GC/MS)	Compound	高分子材料の熱分解生成物	Pyrolyzate-MS13B.fl
反応熱分解GC/MS法 (THM-GC/MS)	Compound	高分子材料の熱分解生成物	Pyrolyzate-MS13B.fl
熱分解GC/MS法 (Py-GC/MS)	Compound	添加剤	ADD-MS13B.fl
熱脱着GC/MS法 (TD-GC/MS)	Compound	揮発物 (不純物、添加剤、残留溶媒など)	ADD-MS13B.fl

表 5.2　ライブラリーの種類

種類名	マススペクトル作成手法
EGA	EGAサーモグラムからの平均スペクトル
Int-Sum	パイログラムからの積算合算 (Int-Sum) スペクトル
Compound	パイログラム上の単一ピークのスペクトル

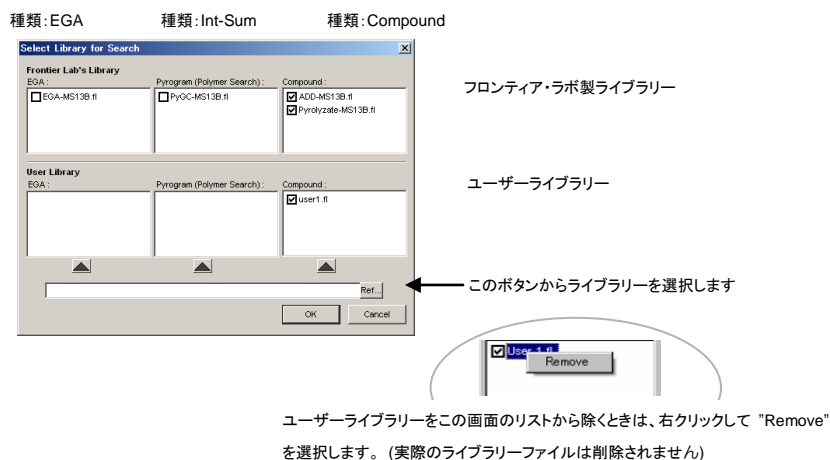



図 5.12　検索に使用するライブラリーの選択

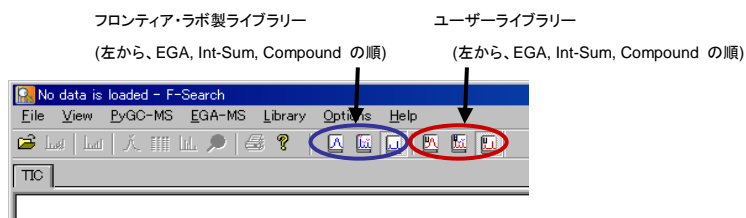



図 5.13　ツールバーから検索に使用するライブラリーの選択

5.1.15　　ライブラリー検索

　使用するライブラリーによって、質量スペクトルを作成する方法は異なります。詳しくは5.2～5.5項で解説します。ここでは簡単に検索例を図 5.14に示します。検索が実行されると、新たに” Search” というタブが増え、候補化合物が類似度[Quality; Qual.]の高い順に上位100位まで表示されます。ウィンドウの上段には検索対象の質量スペクトルが、中段にはライブラリー中の候補の質量スペクトルが表示されます。また、クロマトグラム/サーモグラム表示に切り替えて類似度を視覚的に確認することができます。

　検索結果リストに、マウスのポインターを合わせて左クリックすることで、候補質量スペクトルあるいはクロマトグラム/サーモグラムが表示されます。リストの列見出しをクリックすると、各列の値で昇順もしくは降順に表示が並び替わります。

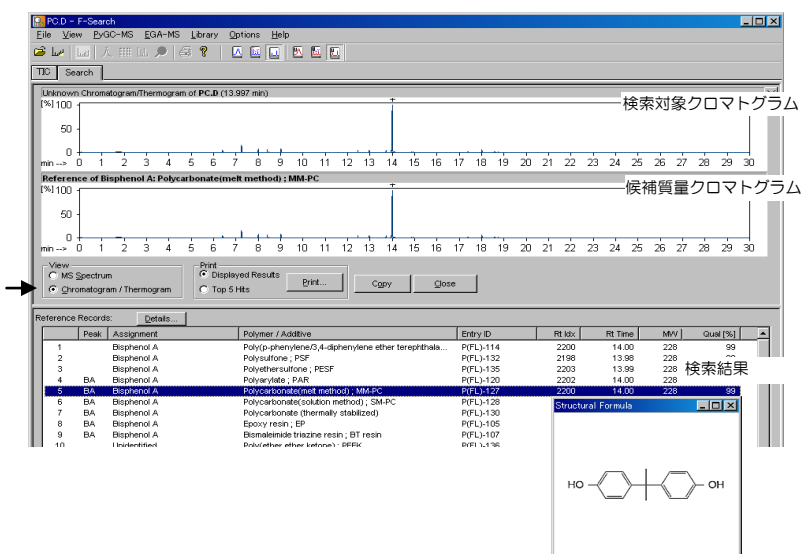
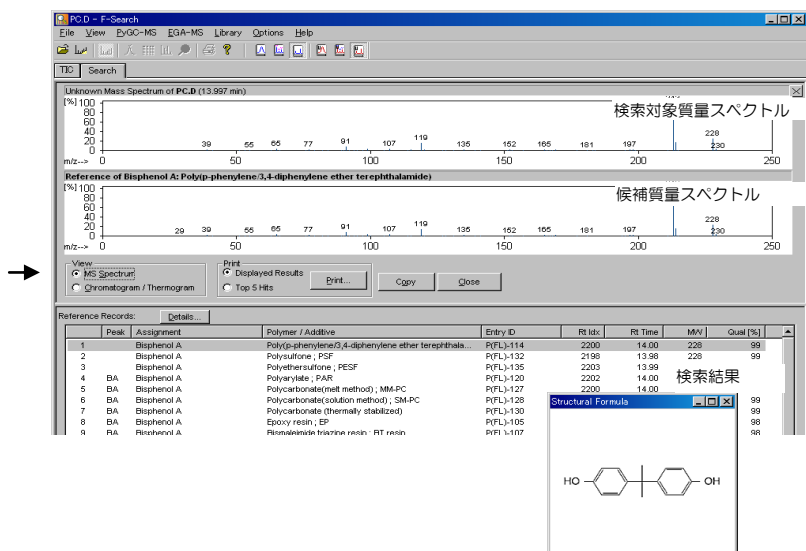



図 5.14　検索結果の表示例

5.1.16　検索結果の印刷

検索結果ウィンドウの[Displayed Results]ボタンを選択した状態で、[Print...]ボタンをクリックすると表示中の２つのチャート（質量スペクトルかクロマトグラム）、および検索結果リストが印刷できます。

5.1.17　検索結果のレポート印刷

検索結果ウィンドウの[Top 5 Hits]ボタンを選択した状態で、[Print]ボタンをクリックすると未知データと、検索結果リストの1から5行目までの5つのライブラリー登録データ (質量スペクトルかクロマトグラム) が印刷できます。

5.1.18　検索結果のクリップボードへのコピー

検索結果ウィンドウの[Copy]ボタンをクリックすると、表示中の２つのチャート (質量スペクトルかクロマトグラム) をクリップボードにコピーすることができます。

5.1.19　検索結果の詳細表示

検索結果ウィンドウの[Details]ボタンをクリックすると、図 5.15に示すように、検索結果リストで選択している候補化合物の詳細情報が表示できます。

図 5.15　候補化合物の詳細表示

(図中のAdvancedをクリックすると、Aのみ表示とAとBの同時表示が切換できます)

5.2　EGA-MSライブラリーを用いるポリマー検索

EGA法で測定したデータを用いてポリマー検索の手順を説明します。

① 検索する測定データファイルを開いてください。
② 検索に使用するライブラリーファイルを選択します。通常は EGA-MS14B.fl を選択します。
③ 横軸に温度表示をする場合には、メニューの [EGA-MS] - [Display Temperature] を選

択してください。図 5.16のウィンドウが表示されます。A～Dに熱分解炉の昇温条件を入力してください。[OK] を押すと横軸に温度が表示されます。

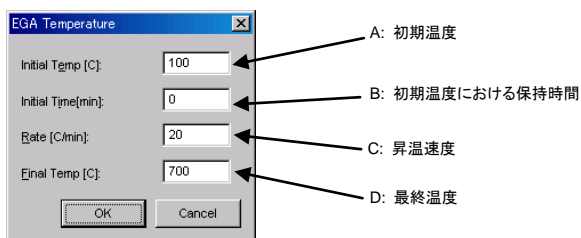



図 5.16　温度表示　昇温条件の入力

④ 任意の時間範囲の平均質量スペクトルを作成します。[EGA-MS] - [Make Mass Spectrum...] を選択すると図 5.17のウィンドウが表示されるので、Aに開始時間、Bに終了時間、Cにバックグラウンドの時間を入力して下さい。[OK] を押すと指定されていた範囲の質量スペクトルが表示されます。右マウスボタンでのドラッグ (5.1.4項参照) でも同様に平均質量スペクトルを作成することが出来ます。

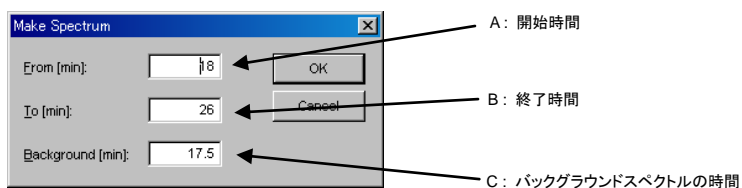



図 5.17　平均質量スペクトルの作成

⑤ メニューの[EGA-MS] - [Search] を選択します。図 5.18のように検索結果が表示されます。質量スペクトルウィンドウ内でのマウス右ボタンをダブルクリックする手順によっても同様に検索することが出来ます (5.1.3項参照)　。

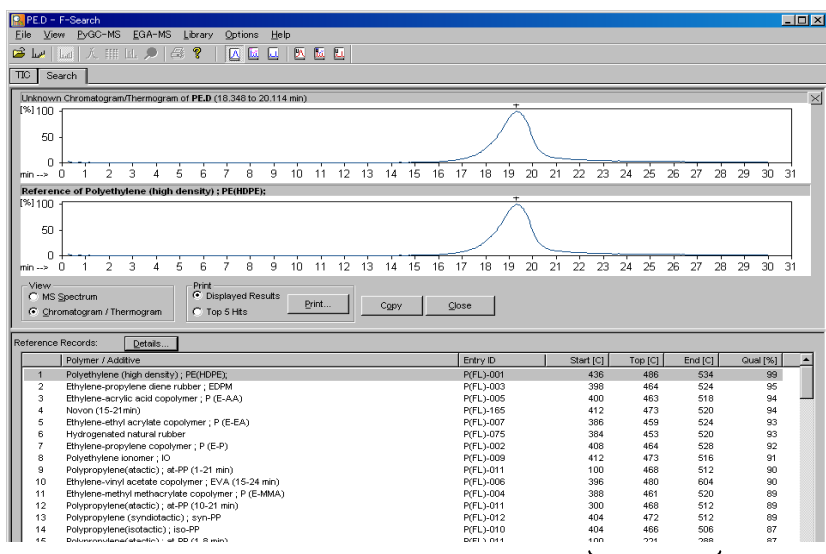



図 5.18　EGAデータのポリマー検索結果

5.3　PyGC-MSライブラリーを用いるポリマー検索

Py-GC法で測定したデータを用いてポリマー検索手順を説明します。

① 検索するMSデータファイルを開いてください。

② 検索に使用するライブラリーファイルを選択します。通常は PyGC-MS14B.fl を選択します。

③ メニューの[PyGC-MS] - [Detect Peaks] を選択して下さい。図 5.19のウィンドウが表示されます。一般的なPy-GCの分析条件で測定したパイログラムの場合、強度は初期値の2 [%]、半値幅は0.04 [min]が適当ですが、これらの値を変更してピーク積分をより正確にすることが可能です。

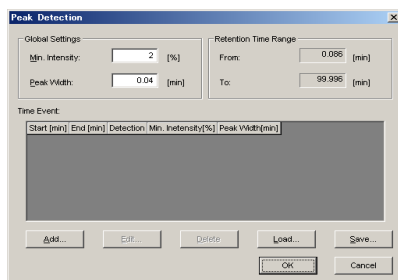



図 5.19　ピークの検出条件の設定

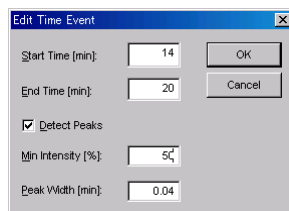



図 5.20　時間範囲でピーク検出条件の設定

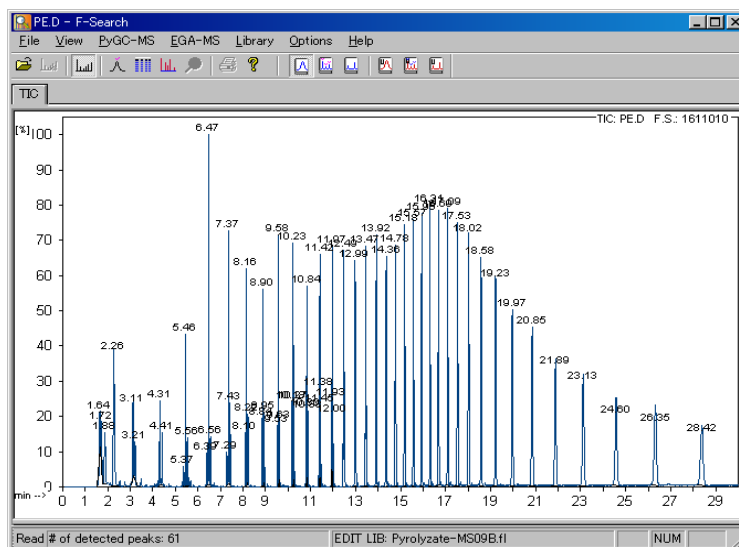



図 5.21　ピーク検出

図 5.19に示すように、[Add]ボタンをクリックすると、上記で設定した条件の例外として、時間範囲ごとに異なったピーク検出条件の組み合わせを設定することができます。このようにカスタマイズしたピーク検出条件は[Save]ボタンでファイルに保存できます。読み込みには[Load]ボタンをクリックして、ファイルを指定してください。

図 5.21に示すように、[OK]ボタンでピークの検出が実行されます。ピーク上に保持時間のあるピークは、検出されたピークであることを意味しています。

④ メニューの[PyGC-MS] - [List Results] を選択することにより図 5.22のウィンドウが表示され、ピークの検出結果を詳細に見ることが出来ます。不要なピークが検出されている場合には、不要なピークの行を選択し、マウス右ボタンのクリックにより表示されるポップアップメニューから、[Delete] を選択すると削除することができます。検出されていないピークを加えたい場合には、そのピーク直後のピーク行を選択し、同様にポップアップメニューから[Insert]を選択すると、追加することができます。

⑤ メニューの[PyGC-MS] - [Make INT-SUM Mass Spectrum...] を選択して下さい。次に積算合算 (INT-SUM) 対象となるピークの時間範囲を指定します。[OK]ボタンをクリックするとINT-SUM 質量スペクトル が作成され、ウィンドウの下段に表示されます。

Peak#	Ret Time	Width	Intensity	Start Time	End Time	Peak Type
1	5.658	0.217	13	5.558	5.775	BB
2	7.800	0.142	29	7.733	7.875	BB
3	7.975	0.183	12	7.875	8.058	BB
4	9.750	0.125	78	9.683	9.808	BB
5	9.908	0.100	14	9.867	9.967	B
6	11.508	0.108	66	11.458	11.567	B
7	11.650	0.133	22	11.567	11.700	BB
8	12.975	0.200	12	12.842	13.042	BB
9	13.108	0.108	51	13.042	13.150	BB
10	13.233	0.125	22	13.150	13.275	BB
11	14.467	0.117	18	14.417	14.533	BB
12	14.583	0.092	54	14.533	14.625	BB
13	14.700	0.117	19	14.625	14.742	BB
14	15.858	0.175	19	15.750	15.925	BB

図 5.22 ピークの削除と追加

⑥ 作成した INT-SUM 質量スペクトルを②で選択したライブラリーを用いて検索します。メニューの[PyGC-MS] - [Search] を選択して下さい。図 5.23のように検索結果が表示されます。質量スペクトルウィンドウ内でのマウス右ボタンダブルクリック (5.1.3項参照) の手順によっても同様に検索することができます。

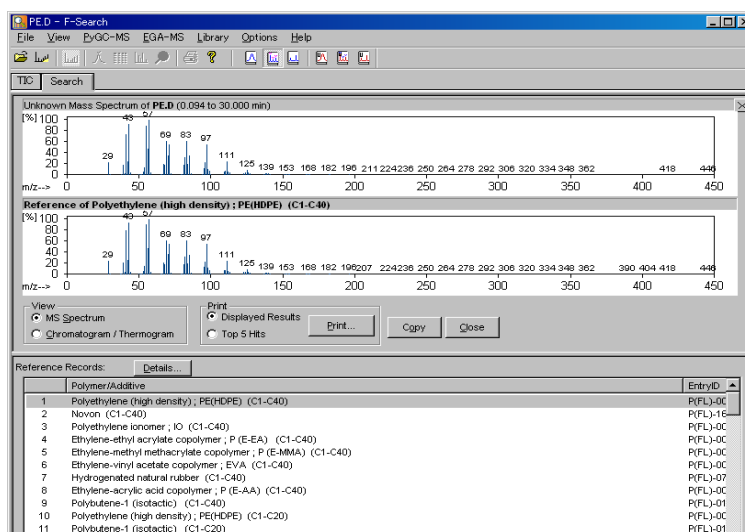



図 5.23 Py-GC/MSデータのポリマー検索結果

5.4 ADD-MSライブラリーを用いる添加剤の検索

Py-GC法あるいは熱脱着 (TD) -GC法などで測定したデータを用いた添加剤の検索手順を説明します。

① 検索するMSデータファイルを開いてください。

② 検索に使用するライブラリーファイルを選択します。通常は ADD-MS13B.fl を選択します。

③ 検索対象となるクロマトグラムのピークから質量スペクトルを作成します。ピーク頂点で右マウスボタンをダブルクリックするか (5.1.3項参照) 、右マウスボタンをドラッグして 一定時間範囲のピークを選択します (5.1.4項参照) 。これにより質量スペクトル、あるいは平均質量スペクトルがウィンドウ下段に作成されます。

④ 質量スペクトルウィンドウ内でマウス右ボタンをダブルクリックすると、検索が実行されます。図 5.24のように検索結果が表示されます。また、ADD-MSライブラリーでは、構造式も表示されます。

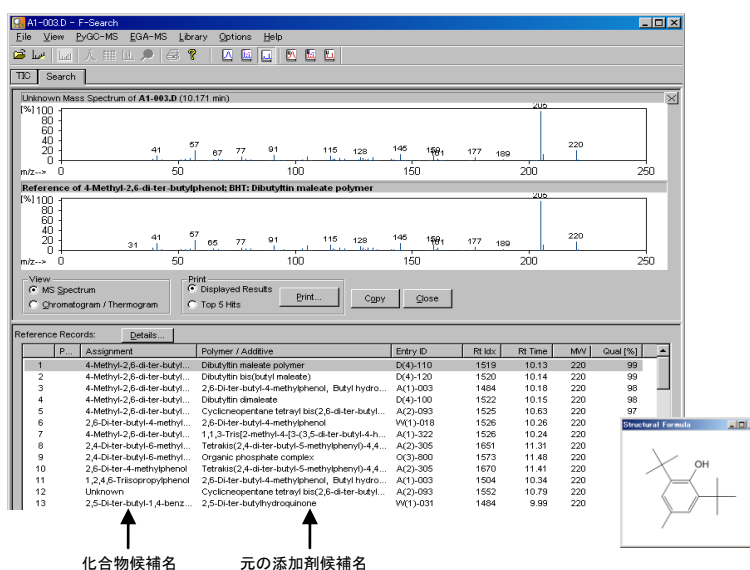



図 5.24 Py-GC/MSデータの添加剤検索結果

5.5 Pyrolyzate-MSライブラリーを用いるポリマーの熱分解生成物の検索

Py-GC法で測定したデータを用いたポリマーの熱分解生成物の検索手順を説明します。

① 検索するMSデータファイルを開いてください。

② 検索に使用するライブラリーファイルを選択します。通常は Pyrolyzate-MS13B.fl を選択します。

③ 検索対象となるクロマトグラムのピークから質量スペクトルを作成します。ピーク頂点で右マウスボタンをダブルクリックするか (5.1.3項参照) 、右マウスボタンをドラッグして 一定時間範囲のピークを選択します (5.1.4項参照) 。これにより質量スペクトル、あるいは平均質量スペクトルがウィンドウ下段に作成されます。

④ 質量スペクトルウィンドウ内でマウス右ボタンをダブルクリックすると、検索が実行されます。図 5.25のように検索結果が表示されます。また、Pyrolyzate-MSライブラリーでは、構造式も表示されます。

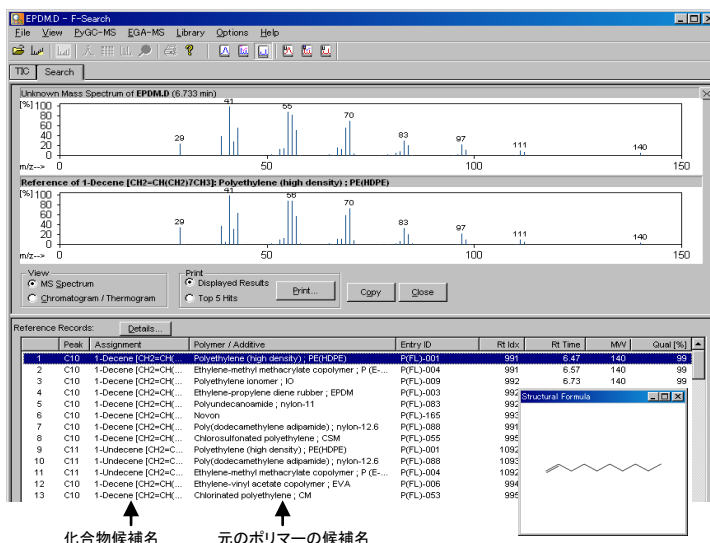



図 5.25 Py-GC/MSデータのポリマー熱分解生成物の検索結果

5.6 ユーザーライブラリーの作成法とその使い方

お客様が測定したサーモグラムやパイログラムをもとに、独自のユーザーライブラリーを作成することができますが、ご購入いただいたフロンティア・ラボ製のライブラリーは、誤入力などを防止するため、編集することはできません。

5.6.1 ライブラリーの新規作成とその情報入力

メニューの[Library] - [Create...]を選択します。次に新ライブラリーのファイル名を入力し、[Save]ボタンをクリックします。図 5.26に示すように、新ライブラリーの情報を入れる画面で情報を入力し、OKボタンを押します。ライブラリーの情報はメニューの[Library] - [Edit Library Header...]で、後で編集することができます。

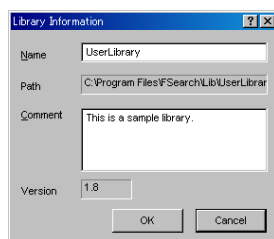



図 5.26　ライブラリーの情報入力

5.6.2　EGA-MSデータのライブラリーへの登録

① EGA-MS法で測定したサーモグラムから、平均質量スペクトルを作成します（5.2項参照）。

② メニューの[Library] - [Add New Entry…]を選択します。選択したEGA-MSデータから最初の質量スペクトルを登録するときは、(a) に示すように測定条件を編集できるウィンドウが開きます。２番目以降の質量スペクトルを登録するときのウィンドウには、図 5.27 (b) に示すように測定条件は表示されませんが、[Advanced]ボタンをクリックすると、測定条件が表示されます。

③ [Edit Default]ボタンをクリックすると、図 5.28で示すように測定条件を編集することができます。EGAデータの場合、[Analytical Method]で必ず“Direct EGA MS”を選択してください。パイロライザーの温度条件、GCの温度条件、インターフェイスの温度条件、カラムの種類、MS測定条件などを任意に入力してOKボタンを押してください。なお、これらの情報は後で変更することができます（5.6.6項参照）。

④ 次に、図 5.29に示すように試料情報を入力します。[Calc]ボタンをクリックすると、平均質量スペクトルの取得時間範囲に応じた、質量スペクトルの温度範囲が設定されます。なお、この温度範囲を設定するには、③のパイロライザーの温度条件が入力されていることが必須です。表5.3 に入力/表示項目の内容を解説しています。OKボタンを押して登録完了です。なお、これらの情報は後で変更することができます（5.6.6項参照）。①から④までの一連の操作を繰り返すことで、ライブラリーに複数の情報を追加することができます。

(a)　EGA-MSデータから最初の質量スペクトルを登録するときの画面

(b)　1回目以降の登録画面

図 5.27　質量スペクトル登録画面

図 5.28　EGA測定条件の入力

図 5.29　ポリマー試料情報の入力

表 5.3　EGAデータの入力/表示項目

項目	内容
Polymer/Additive	測定試料名
Mol. Formula	組成式
Mol. Weight	分子量 (ポリマーの場合は9999と入力します)
Entry ID	試料の分類のために、お客様が自由に使用できる文字列
Peak ID	ピークの分類のために、お客様が自由に使用できる文字列
Ref. No	ライブラリーへの登録順に10000から振られる番号
Include in search	検索対象としない場合はチェックをオフとします
Retention Index	保持指標。EGAの場合は0とします
Ret. Time	平均質量スペクトルを作成した時間範囲
Temp	平均質量スペクトルを作成した温度範囲
Misc. Information	備考

5.6.3　ポリマーパイログラムのユーザーライブラリーへの登録 (INT-SUM 質量スペクトルの変換と登録)

① ポリマー試料をPy-GC/MS法で測定したパイログラムから積算・合算の“INT-SUM 質量スペクトル”を作成します (5.3項参照) 。

② メニューの[Library] - [Add New Entry...]を選択します。選択したパイログラムから最初の質量スペクトルを登録するときは、図 5.27 (a) に示すように測定条件を編集できるウィンドウが開きます。2番目以降の質量スペクトルを登録するときのウィンドウには 図 5.27 (b) に示すように測定条件は表示されませんが、[Advanced]ボタンをクリックすると、測定条件が表示されます。

③ [Edit Default...]ボタンをクリックすると、図 5.30に示すように測定条件を編集することができます。パイロライザーの温度条件、GCの温度条件、インターフェイスの温度条件、カラムの種類、MS測定条件などを任意に入力してOKボタンを押してください。なお、これらの情報は後で変更することができます (5.6.6項参照) 。

図 5.30　Py-GC/MS測定条件の入力

④　次に、図 5.31に示すように試料の情報を入力します。表 5.4に入力/表示項目の内容を解説しています。OKボタンを押して登録完了です。なお、これらの情報は後で変更することができます (5.6.6項参照) 。①から④までの一連の操作を繰り返すことで、ライブラリーに複数の情報を追加することができます。

図 5.31　Py-GC/MSデータ情報の入力

表 5.4　Py-GC/MSデータからの積算合算質量スペクトルの各種条件の入力/表示項目

項目	内容
Polymer/Additive	ポリマー名
Mol. Formula	組成式
Mol. Weight	分子量 (ポリマーの場合は9999と入力します)
Entry ID	試料の分類のために、お客様が自由に使用できる文字列
Peak ID	ピークの分類のために、お客様が自由に使用できる文字列
Ref. No	ライブラリーへの登録順に10000から振られる番号
Include in search	検索対象としない場合はチェックをオフとします
Retention Index	保持指標。積算合算質量スペクトルの場合は0とします
Scan Time	積算合算質量スペクトルを作成した時間範囲
Misc. Information	備考

5.6.4 添加剤のユーザーライブラリーへの登録

① 添加剤試料をPy-GC法あるいは熱脱着法-GC/MSで測定したデータから、質量スペクトルを作成します (5.4項参照) 。

② メニューの[Library] - [Add New Entry...]を選択します。選択したパイログラムから最初の質量スペクトルを登録するときは、図 5.27 (a) に示すように測定条件の編集ウィンドウを開きます。２番目以降の質量スペクトルを登録するときのウィンドウには、図 5.27 (b) に示すように測定条件は表示されませんが、[Advanced]ボタンをクリックすると、測定条件が表示されます。

③ [Edit Default...]ボタンをクリックすると、図 5.32　Py-GC/MS測定条件の入力 に示すように測定条件を編集することができます。パイロライザーの温度条件、GCの温度条件、インターフェイスの温度条件、カラムの種類、MS測定条件などを任意に入力してOKボタンを押してください。なお、これらの情報は後で変更することができます (5.6.6項参照) 。

図 5.32　Py-GC/MS測定条件の入力

④ 次に図 5.33に示すように試料の情報を入力します。表 5.5に入力/表示項目の内容を解説しています。OKボタンを押して登録完了です。なお、これらの情報は後で変更することができます (5.6.6項参照) 。①から④までの一連の操作を繰り返すことで、ライブラリーに複数の情報を追加することができます。

図 5.33　添加剤のPy-GC/MSデータ情報の入力

表 5.5　添加剤のPy-GC/MSデータの入力/表示項目

項目	内容
Polymer/Additive	添加剤名
Compound	化合物名
Mol. Formula	組成式
Mol. Weight	分子量 (不明の場合は9999と入力します)
Entry ID	試料の分類のために、お客様が自由に使用できる文字列
Peak ID	ピークの分類のために、お客様が自由に使用できる文字列
Ref. No	ライブラリーへの登録順に10000から振られる番号
Include in search	検索対象としない場合はチェックをオフとします
Retention Index	保持指標。不明の場合は0とします
Scan Time	質量スペクトルを作成した時間範囲
Misc. Information	備考

5.6.5　　ポリマー熱分解性生物のユーザーライブラリーへの登録

① ポリマー試料をPy-GC法で測定したデータから、質量スペクトルを作成します (5.4項参照) 。

② メニューの[Library] - [Add New Entry...]を選択します。選択したパイログラムから最初の質量スペクトルを登録するときは、図 5.27(a) に示すように測定条件の編集ウィンドウを開きます。２番目以降の質量スペクトルを登録するときのウィンドウには、図 5.27 (b) に示すように測定条件は表示されませんが、[Advanced]ボタンをクリックすると、測定条件が表示されます。

③ [Edit Default...]ボタンをクリックすると、図 5.34に示すように測定条件を編集することができます。パイロライザーの温度条件、GCの温度条件、インターフェイスの温度条件、カラムの種類、MS測定条件などを任意に入力してOKボタンを押してください。なお、これらの情報は後で変更することができます (5.6.6項参照)　。

図 5.34 Py-GC/MS測定条件の入力

④ 次に図 5.35に示すように試料の情報を入力します。表 5.6に入力/表示項目の内容を解説しています。OKボタンを押して登録完了です。なお、これらの情報は後で変更することができます (5.6.6項参照) 。①から④までの一連の操作を繰り返すことで、ライブラリーに複数の情報を追加することができます。

図 5.35 ポリマー熱分解生成物のPy-GC/MSデータ情報の入力

表 5.6 ポリマー熱分解生成物のPy-GC/MSデータの入力/表示項目

項目	内容
Polymer/Additive	ポリマー名
Compound	化合物名
Mol. Formula	組成式
Mol. Weight	分子量 (不明の場合は9999と入力します)
Entry ID	試料の分類のために、お客様が自由に使用できる文字列
Peak ID	ピークの分類のために、お客様が自由に使用できる文字列
Ref. No	ライブラリーへの登録順に10000から振られる番号
Include in search	検索対象としない場合はチェックをオフとします

Retention Index	保持指標。不明の場合は0とします
Scan Time	質量スペクトルを作成した時間範囲
Misc. Information	備考

5.6.6　ユーザーライブラリー登録データの確認と編集

① メニューの[Library] - [Edit Existing Entry...] または [View Existing Entry...] (保護されたライブラリーを使用しているときは、データの確認のみが可能です) を選択します。図 5.36に示すように登録している項目の一覧が表示されます。

② 登録質量スペクトルの種類が (1) GC分離カラムを使用したクロマトグラムあるいは発生ガスを用いたサーモグラムから作成された質量スペクトルの場合は、[Entries]のラジオボタンで[Compound]を選択すると表示されます。 (2) パイログラムの任意範囲の積算・合算したINT-SUM 質量スペクトルの場合は[Entries]のラジオボタンで[Int-Sum]を選択すると表示されます。

③ 登録データを編集するには、 [Edit...]ボタンをクリックします。また、[Advanced]ボタンで測定条件が表示され、[Edit Default...]で測定条件の編集が可能です。5.6.2～5.6.3項をご参照ください。

④ 登録データを削除するには、削除したい項目を選択し、[Delete]ボタンをクリックします。

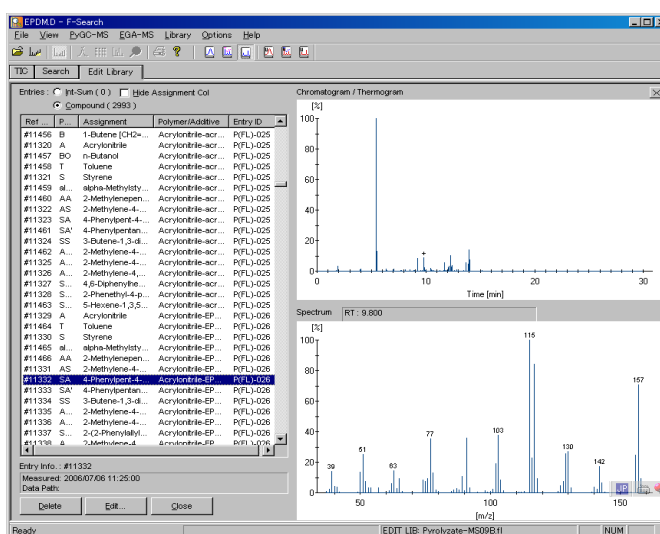



図 5.36　ユーザーライブラリー登録データの確認と編集

5.7　ライブラリーの保護

ライブラリーをパスワードで保護することにより、誤編集されないようにすることができます。

5.7.1　パスワードの設定による保護

メニューの[Library] - [Password Protection...]を選択します。図 5.37　パスワード設定 図 5.38　パスワード解除に示すように、 [New Password]と[Confirm New Password]にパスワードを入力します。[Apply]ボタンをクリックすると、保護された状態になります。パスワードを忘れると保護が解けない状態になりますのでご注意下さい。もしパスワードをお忘れの場合は、メール (cs@frontier-lab.com) またはFAX (024-935-5102) にて、お客様の連絡先と共にご連絡下さい。お急ぎの際は、弊社に電話 (024-935-5100/顧客支援部)にてご連絡下さい 。

新しいパスワードを設定するには、[Current Password]に現在のパスワードを入力し、[New Password]および[Confirm New Password]に新しいパスワードを入力して、[Apply]ボタンをクリックします。

5.7.2　保護の解除

図5.38に示すように、[Current Password]に現在のパスワードを入力し、 [New Password]および[Confirm New Password]に何も入力せずに[Apply]ボタンをクリックすると、ライブラリーは編集可能な状態になります。

図 5.37　パスワード設定

図 5.38　パスワード解除

5.8　NISTライブラリーを利用した検索

お客様がご使用のPCに、すでに NIST/EPA/NIH Mass Spectral Library　(アメリカ国立標準技術研究所: National Institute of Standards and Technology 製) とその検索ソフトウェアがインストールされている場合、図 5.39に示すように、F-Search から利用することができます。

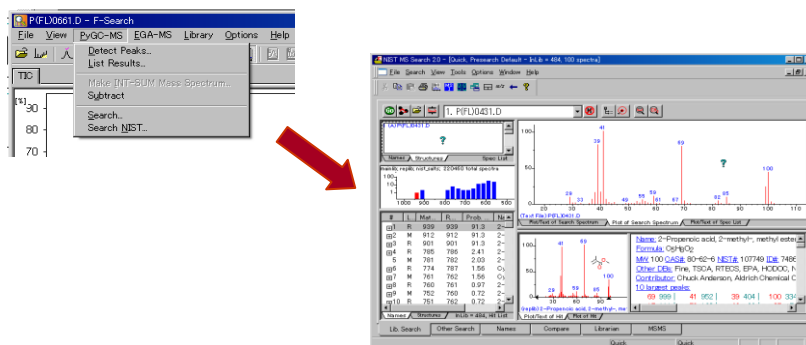



図 5.39　NISTライブラリーを利用した検索

注意：
NISTライブラリーがインストールされているフォルダ（初期値は C:¥NISTxx¥MSSEARCH）に存在するファイル、”autoimp.msd“への書き込み権限のないユーザーが実行すると、“Can not start NIST”との警告が表示され、NISTライブラリーの利用ができません。ご使用のPCの管理者と相談し、“autoimp.msd”の書き込み権限を得てからご利用ください。

第6章 発生ガス分析法による試料の測定

6.1　　発生ガス分析法の流路構成

発生ガス分析 (EGA) 法の装置構成を図 6.1に示します。試料をマルチショット・パイロライザーにセットし、加熱炉に挿入後に昇温加熱します。その加熱により発生するガスはsplit/splitless注入口を通過し、そこである比率 (例：1/50) に分割された成分が300℃に均一加熱されたEGAキャピラリーチューブに入り、数秒以内で通過して、質量分析計 (MS) により検出されます。

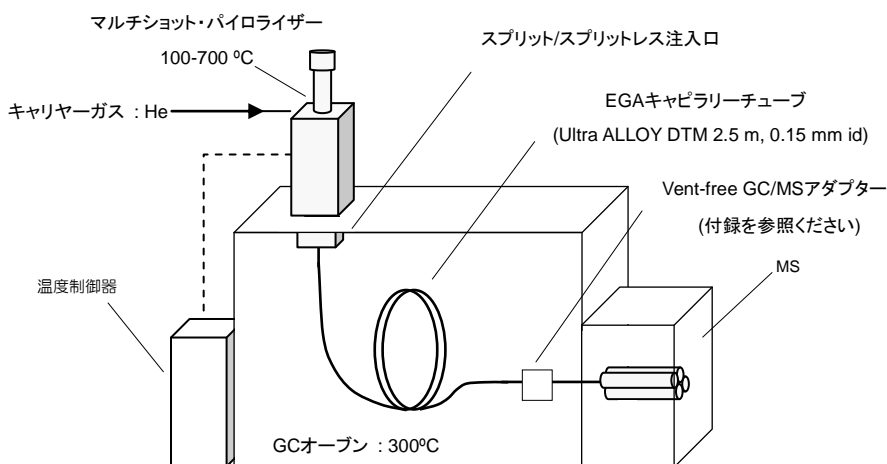



図 6.1　EGA法の装置構成図

6.2　　EGA-MSライブラリーの測定条件

EGA-MSライブラリーは、6.2.1項に示す分析条件において測定したデータから構築したものです。 この条件は、当社の研究開発陣が、数年の種々の基礎検討の結果に基づいて、発生ガス曲線とその質量スペクトルの再現性が得られる分析条件を追求して決定したものです。 (実際に弊社では、この開発を始めた1992年に測定した結果と1998年における分析結果は、発生ガス曲線とその質量スペクトルに優れた一致を確認しております。)

また実際に未知試料を測定する場合や、独自のライブラリーを構築する場合は、多少異なった初期温度や流量で測定しても、弊社の熱分解装置 (マルチショット・パイロライザー) を用いた場合は、ほぼ同様な結果が得られます。

注意： 他社の熱分解装置あるいはTG-MSを用いた場合や、これらの流路に活性点、死空間および冷却点が存在した時、あるいは試料量の違いによって、発生ガスのプロファイルが異なります。このような時は、ライブラリー検索結果におけるヒット率の低下、あるいはヒットしないことがありますのでご注意下さい。

6.2.1　発生ガス分析法の測定条件例

A. 装置

熱分解装置	:	マルチショット・パイロライザー (EGA/PY-3030D, フロンティア・ラボ製)
GC/MS	:	各社の四重極型GC/MS
インターフェース (ITF)	:	EGAキャピラリーチューブ (長さ2.5 m、内径0.15 mm) (P/N：UADTM－2.5N, フロンティア・ラボ製)

B. 試料と試料カップ

試料量	:	約 0.1～ 0.3 mg
試料形状	:	フィルム状あるいは粉末状
測定試料カップ	:	ディスポーザブル・エコカップLF (80 µl用、 P/N：PY1-EC80F)
サンプラー	:	ダブルショット用、シングルショット用サンプラー あるいはオートショット・サンプラー

C. 装置の温度と流量条件

<u>PY条件</u>

PY (試料) 加熱温度	:	100～20℃/min～700℃
PY-GC ITF温度	:	300℃

<u>GC条件</u>

GCカラム恒温槽	:	300℃
GC注入口温度	:	300℃
GC/MS ITF温度	:	280℃
キャリヤーガス	:	Helium
スプリット比	:	1/50
カラム流量	:	1 ml/min

<u>MS測定条件</u>

測定質量範囲	:	m/z 29～550
サンプリング回数	:	6　(0.13 scan/秒) (このサンプリング回数は、サーモグラムのS/N比改善のために非常に重要です。高速サンプリングは不要です。)
スレッショルドレベル	:	200カウント
マルチプライヤー	:	Autotuneの電圧値

6.2.2　発生ガス分析測定時における諸注意点

測定試料の採取法

EGA-MS法で、再現性に優れた分析結果を得るためには、試料が溶媒に可溶性である場合はその溶液を、試料カップに入れた後に十分に溶媒を気化させてフィルム状にするか、溶媒に不溶の場合は、微粉末化した微量の試料を用いることが重要です。この時の試料量は0.1 mg以下を目安として下さい。あるいは、微量揮発性成分に注目する場合は、試料量を数mg採取して、ポリマーが分解する前に測定を終了して、試料を加熱炉から取り出した後で、熱分解炉の加熱を終了します。

試料形態が粒状やブロック状で、測定毎の試料形態が不均一の時は、低いポリマーの熱伝導性のために、試料の均一加熱が困難となり、試料毎の発生ガス曲線の再現性が低下します。このような、試料形態の場合は、発生ガス曲線上で緩やかなピーク上にスパイクノイズや急激なベースラインの上昇が観測されることがあります。これは加熱により試料内部に閉じ込められ圧縮した発生ガスが、ある温度で突沸する現象によるものです。このような時は試料量を少なくして、薄膜状あるいは微粉末化することが必要です。フロンティア・ラボのウェブサイト (http://www.frontier-lab.com/jp)　のテクニカルノートPYT-017Eと018Eを付録しましたので、ご参照ください。

固体試料の微粉末化あるいはフィルム化には、次の4つの方法があります。この中で最も簡便な方法は以下に示すA1) 、A2) あるいは A3)法ですが、分析の再現性を得る観点からは、A1) 、A2) あるいは A4)法をお勧めします。

A1)　フィルム化法

試料を溶媒に溶解し、その一部を試料カップに採取後に溶媒を気化させてフィルム化する方法です。この手法は、薄膜が均一に得られるために最も優れたパイログラムの再現性が得られる方法です。しかし、熱硬化性ポリマーなどの溶媒に不溶な試料に対してはこの手法は不適です。

A2)　特殊な微粉末器具 (ポリマープレッパー：フロンティア・ラボ製) の使用

この手法は、ニッケル薄膜上にランダムに形成された微小の切削面を有しているポリマープレッパーを用いて、試料を室温において迅速で容易に、0.1 mm程度に微粉末化するものです。またポリマープレッパーの裏と表の表面は２種類の切削凹凸形状を有しているため、試料微粉末粒の大きさが選択できます。使用後は、付属のクリーニングテープを、切削面に押し付けるだけで残留物を容易に除去できます。しかし、この手法は、柔軟なゴム等のエラストマー試料への適用は不適です。このような場合はA1) あるいはA4) の手法を適用します。

A3)　カッター使用法

これは、鋭利なカッターあるいは手術用メス等を用いて、切削してスライスする方法ですが、均一な微粒子を得ることが困難であり、しばしば分析間の再現性が劣る場合があります。

A4)　液体窒素と金属球を用いる粉砕法

液体窒素中で固化した試料に、金属球を衝突させ粉砕する方式が用いられています。この方式では、微粉末化の後で容器を室温までもどしてから、試料を採取してください。これは液体窒素を使うことにより、空気中の水分が粉砕容器表面に凝結するためです。また金属球による粉砕時点での微量金属汚染でパイログラムが変化することも懸念されますので、ご注意下さい。

B. MSのスキャン速度

EGA曲線は、きわめてなだらかで緩やかなピークであるため、一般に１回/数秒から1回/10秒のMS装置の最低スキャン速度で十分なEGAの結果が得られます。これにより、ノイズは平均化されてスムーズなベースラインの発生ガス曲線が得られます。また最低スキャン速度ではEGA-MS測定に要する記憶容量も、約100から300KBの小さな容量となります。

(GC/MS測定時のような高速スキャン速度を用いた場合は、EGAデータは1MB以上の記憶容量を要し、さらにS/N比の劣るノイズの多い測定データとなります。)

C. 連続測定における装置汚染とそのスペクトルへの影響

連続した発生ガス測定においては、熱分解装置、GC注入口、PY-MSインターフェースとMSのイオン源は徐々に汚染されてきます。これらの保守は、良い質量スペクトルを得るためには重要です。以下これらの項目について示します。

C1)　熱分解装置の汚染

この装置の汚染対策は、従来の熱分解装置の保守点検の場合と同様です。汚染部は石英熱分解管、熱分解装置とGC注入口間のニードルです。詳細は取扱説明書を参照して下さい。

C2)　GC注入口の汚染

注入口のインサートは、試料組成と分析頻度によりインサート内の汚染の程度は異なりますが、定期的な清浄化が必要です。弊社のパイロライザーには、スプリット出口用に1/8インチ銅パイプが付属されていますので、少なくとも6ヶ月毎に新品の銅パイプと交換して下さい。

C3)　EGAキャピラリーチューブの汚染

熱分解装置とMS間を接続しているEGAキャピラリーチューブは、長さ2.5 mの内径0.15 mmの内表面を不活性化処理した金属キャピラリーです。このキャピラリーチューブは、溶融シリカキャピラリーチューブと比べ約4倍の耐汚染性がありますが、長期間の使用による汚染は避けられません。この判断はバックグラウンドの質量スペクトルを観測して、そのスペクトルから汚染状態を判断して下さい。高沸点物で汚染された場合は、溶媒洗浄が可能な場合がありますが、タール成分の場合は溶媒洗浄でも完全な除去は不可能ですので、新品と交換して下さい。このEGAキャピラリーチューブの温度は一般に300℃をお勧めしますが、次に示すMSイオン源の汚染を低減させるためには、200℃程度に低く設定して下さい。この

場合は、発生ガス中の高沸点物がEGAキャピラリーチューブ中でトラップしたり、溶出温度が高くでたりすることがありますので、十分に確認の上ご使用下さい。

C4)　MSイオン源の汚染

一般にこの汚染は、カラムの固定相液体の高温加熱により熱分解したフラグメントと試料の熱分解に伴い生成した高沸点成分のイオン源表面への付着などが原因となります。この発生ガス分析では、不活性化した発生ガス分析用のEGAキャピラリーチューブからのブリードは無視できますので、発生ガス成分のみが汚染の原因となります。

イオン源が汚染した場合は、高質量部イオンの強度低下の質量スペクトルとなって観測されます。PFTBA　(Perfluorotributylamine) を用いたオートチューンのスペクトルでも、同様な傾向が観測されますので、この時は、イオン源のクリーニングが必要です。

第7章 **Py-GC/MS法によるポリマーの測定**

7.1 Py-GC/MS法の流路構成

一般的なPy-GC/MS法の分析装置を図 7.1に示します。試料を入れた試料カップをマルチショット・パイロライザーにセットした後で、600℃に加熱した熱分解炉の中心部に自由落下させて瞬間に熱分解させます。そして熱分解生成物はGCのsplit/splitless注入口を通過し、そこで、約1/10から1/100に分割された成分が分離カラムに入り、通常昇温分析により分離分析し、その後、質量分析計 (MS) により検出されます。

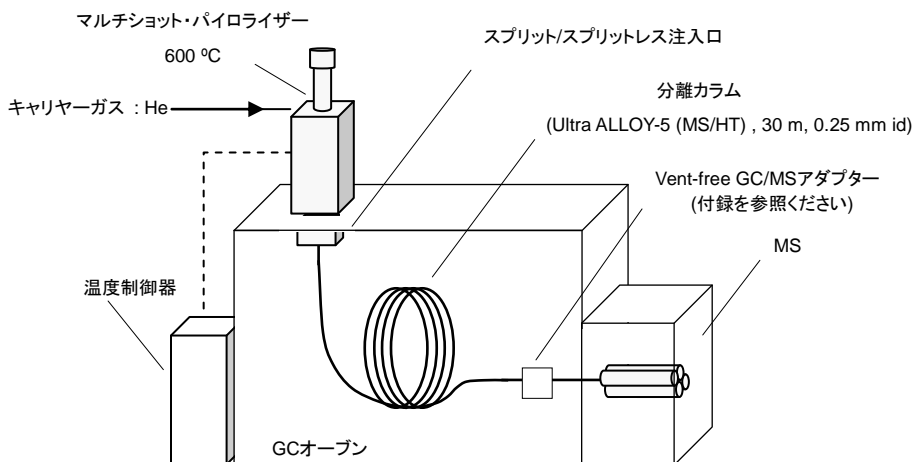



図 7.1 Py-GC/MS法の装置構成図

7.2 PyGC-MSライブラリーおよびPyrolyzate-MSライブラリーの測定条件

PyGC-MSライブラリーおよび、Pyrolyzate-MSライブラリーは、7.2.1項に示す分析条件を用いて測定しました。この条件は、当社の研究開発陣が、数年にわたり基礎検討をした結果に基づいております。

またPyGC-MSライブラリーの特徴は、未知試料の測定や、独自のライブラリー構築の際に、異なった初期温度・流量条件やカラムでの測定によりその保持時間が変動しても検索結果には、大きな影響を受けない積分・合算のアルゴリズム (Integration-Summation: INT-SUM) を採用していることです。

7.2.1 PyGC-MS法の測定条件例

A. 装置

熱分解装置 ： マルチショット・パイロライザー
(EGA/PY-3030D, フロンティア・ラボ製)

GC/MS	:	各社の四重極型GC/MS
分離カラム	:	Ultra ALLOY-5 (5% diphenyldimethylpolysiloxane) 長さ30 m、内径0.25 mm、膜厚 0.25 µm (MS/HT) (P/N：UA5 (MS/HT) -30M-0.25F, フロンティア・ラボ製)

B. 試料と試料カップ

試料量	:	約 0.1 mg
試料形状	:	粉末状 (6.2.2章の微粉末器具のポリマープレッパーを使用)
測定試料カップ	:	ディスポーザブル・エコカップLF (80 µl用、 P/N：PY1-EC80F)
サンプラー	:	ダブルショット用、シングルショット用サンプラー あるいはオートショット・サンプラー

C. 装置の温度と流量条件

<u>PY条件</u>

熱分解温度	:	600℃
PY-GC ITF温度	:	300℃

<u>GC条件</u>

GCオーブン温度	:	40℃ (2min) →320℃ (20℃/min, 14 min 保持)
GC注入口温度	:	300℃
GC/MS ITF温度	:	280℃
キャリヤーガス	:	Helium
スプリット比	:	1/100
カラム流量	:	1 ml/min

<u>MS測定条件</u>

測定質量範囲	:	m/z 29～550
サンプリング回数	:	2 (3 scan/秒)
スレッショルド レベル	:	200カウント
マルチプライヤー	:	Autotune電圧値より200V低い電圧

7.2.2　パイログラム測定時における諸注意点

A. 測定試料の採取法

Py-GC/MS法で、再現性に優れた分析結果を得るためには、試料形態とその量の選択が重要です。試料が溶媒に可溶性の場合は溶液化して、試料カップに入れた後に充分に溶媒を気化させてフィルム状にするか、溶媒に不溶の場合は、微粉末化した微量の試料を使用することが重要です。試料量は0.1 mg以下を目安として下さい。

試料形態が粒状やブロック状で、測定毎の試料形態が不均一のときは、低いポリマーの熱

伝導性のために、試料の均一加熱が困難となり、分析毎のパイログラムの再現性が低下します。このようなときは試料量を少なくして、薄膜状あるいは微粉末化することが必要です。固体試料の微粉末化あるいはフィルム化には、次の4種の方法があります。この中で最も簡便な方法は以下に示すA1) , A2) あるいはA3) 法ですが、分析の再現性を得る観点から、A1) あるいはA2) 法をお勧めいたします。

A1) フィルム化法

試料を溶媒に溶解させ、その一部を採取後に溶媒を気化させてフィルム化する方法で、薄膜が均一に得られるために最も優れたパイログラムの再現性が得られる方法です。しかし、熱硬化性ポリマーなどの溶媒に不溶な試料にはこの手法は不適です。

A2) 特殊な微粉末器具 (ポリマープレッパー：フロンティア・ラボ製) の使用法

この手法は、ニッケル薄膜上にランダムに形成された微小の切削面を有しているポリマープレッパーを用いて、試料を室温において迅速で容易に、0.1 mm程度の微粉末とするものです。またポリマープレッパーの裏と表の表面は２種類の切削凹凸形状を有しているため、試料微粉末粒の大きさが選択できます。使用後は、付属のクリーニングテープを、切削面に押し付けるのみで残留物を容易に除去できます。しかしこの手法は、柔軟なゴム等のエラストマー試料への適用は不適です。このような場合はA1) あるいはA4) の手法を適用します。

A3) カッター使用法

これは、鋭利なカッターあるいは手術用のメス等を用いて、切削してスライスする方法ですが、均一な微粒子を得ることが困難であり、しばしば分析間の再現性に劣る場合があります。

A4) 液体窒素と金属球を用いる粉砕法

液体窒素中で固化した試料に、金属球を衝突させて微粉化する方式です。この方式では、微粉末化の後で容器を室温までもどしてから、試料を採取願います。これは液体窒素を使うことにより、空気中の水分が粉砕容器表面に凝結するためです。また金属球による粉砕時点での微量金属汚染でパイログラムが変化することも懸念されますので、ご注意下さい。

B. MSのスキャン速度

パイログラムはキャピラリーカラム分離によりシャープなピークであるため、一般に数回/秒程度の高速スキャンが必要です。分析時間が30分程度の場合、スキャン速度が数10回/秒程度の高速スキャンで測定した場合には、その測定に要するメモリー容量は軽く10メガバイトを越えてしまいます。この容量はスキャン速度、質量スペクトルの質量数の測定範囲とスペクトルのスレッショルドに関係しております。このような大容量データは、ほぼ忠実にクロマトグラムを再現するためには必要ですが、必要以上に高速でスキャンする必要はありません。また本ソフトウェアを使用するに際しては、数回/秒程度のスキャン速度であれば、解析結果に大きく影響しません。

C.　MSのスキャン範囲

本ライブラリーで測定したスキャン範囲は、29から550までです。この範囲は一般的に用いられるものですが、空気などの漏れが無いかあるいは極めて少ない場合は、スキャンの最小質量数を10とし、空気漏れがあるか、あるいは測定に支障が無い場合は50からデータの測定をします。後者の場合は、最終的なTIC (Total Ion Chromatogram) とそれに基づく平均質量スペクトルは、大きく変化することがあります。それに伴いライブラリーとの合致率も低下しますので、ご注意下さい。

スキャン範囲の開始質量数は、次の例のように設定します。

スキャン開始質量数

10～	：理想的な範囲
29～	：僅かな空気 (窒素：28、酸素：32) のバックグラウンドを無視する場合。ただし、装置によっては、質量数10からの範囲を設定しても測定後にバックグラウンドを差し引くことも可能です。
50～	：水、空気とCO2のバックグラウンドを無視する場合

また、スキャン終了の質量数は、通常550で充分ですが、臭素化合物などを分析する場合は分子量が大きくなりますので、目的化合物に合わせて設定を変更して下さい。

D. オートチューンで決定した質量スペクトルのパターン

現在多くのMSには、イオン源の汚染による質量スペクトルの変化を最小限とする目的で、オートチューンというソフトウェアが採用されております。そのソフトウェアにより、最終的に自動決定された各種のパラメータは、通常のGC/MSにおいてはそのまま使用されます。しかしながら、このオートチューンで決定された検出器の電圧は、パイログラムの測定には一般に高すぎる傾向があります。その理由としては、熱分解生成物の構成は主成分が塩化水素や炭酸ガス、あるいは解重合するポリマーではモノマーが主成分のため、質量スペクトルが飽和状態になることが考えられます。このような場合では、パイログラムのライブラリー検索をすると低い検索ヒット率となります。そのため、通常のパイログラム測定においてはオートチューンの検出器電圧より200V程度低い値をお勧めします。

E. パイログラムの異常ピーク対策

パイログラム上には、試料中に含有されていない異常ピークが観測されることがあります。主な異常ピークの例は、カラムの固定相液体の熱分解に伴うシリコンピークや、注入口のシリコンゴムの熱分解由来によるピークです。これらのGCピークの質量スペクトルに73、207、287のピークが観測されれば、GC注入口のシリコンゴムからのブリードが原因ですので、清浄化が必要です。

また素手で熱分解用試料カップを取り扱った場合は、手に付着している各種の成分がパイ

ログラム上に妨害ピークとなって観測されます。分析者にもよりますが、スクアレンや場合によってはコレステロールが高温溶出温度に相当する保持時間に観測されます。このようなときは、ピンセットを用いて､サンプリングすることをお勧めします。

素手で触れた場合に度々観測される一例を図 7.2に示します。ここでは保持時間21.5分にスクアレンのピークが観測されています。通常、このピークは存在しないのでご注意下さい。

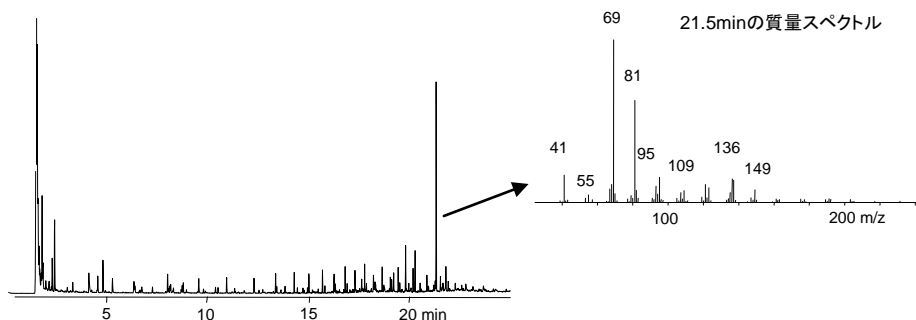



図 7.2　スクアレンによりコンタミネーションしたポリカーボネートのパイログラム

F. 連続測定における装置汚染

連続したPy-GC/MS測定においては、熱分解装置 (石英熱分解管とインターフェースニードル) 、GC注入口、GC用キャピラリーカラムとMSのイオン源は徐々に汚染されてきますので、これらの定期的な保守をお勧めいたします。以下これらの項目について簡単に示します。

F1)　熱分解装置の汚染

熱分解装置汚染は、従来の熱分解装置の保守点検と基本的に同様ですので、詳細は装置の取扱説明書を参照して下さい。汚染部は石英熱分解管、熱分解装置とGC注入口間のインターフェースニードル (ITFニードル) です。

F2)　GC注入口の汚染

GC注入口のインサートは、その分析頻度により汚染の程度は異なりますが、汚染如何にかかわらず定期的に清浄化が必要です。弊社のパイロライザーを使用する場合には、GC注入口のスプリットベントの出口に長さ 30 cm (内径1/8インチ) の銅パイプを設置してご使用下さい。この銅パイプは、その分析頻度によりますが、6ヶ月毎の交換をお勧めします。

F3)　MSイオン源の汚染

一般にこの汚染は、カラムの固定相液体の高温加熱により熱分解したフラグメントと試料の熱分解に伴い生成した高沸点成分のイオン源表面への付着などが原因となります。

イオン源が汚染した場合は、高質量イオンの強度が低下または観測されなくなります。この現象はPFTBA (Perfluorotributylamine) を用いたオートチューンのスペクトルでも同様に観測されます。このような場合にはイオン源のクリーニングが必要です。

第8章 **THM-GC/MS法によるポリマーの測定**

8.1　THM-GC/MS法の流路構成

THM-GC/MS法の分析装置を図 8.1に示します。試料を入れた試料カップに、メチル誘導体化試薬として、水酸化テトラメチルアンモニウム添加し、マルチショット・パイロライザーにセットした後で、400℃に加熱した熱分解炉の中心部に自由落下させて瞬間に反応熱分解させます。そして生成物はGCのsplit/splitless注入口を通過し、そこで、約1/10から1/100に分割された成分が分離カラムに入り、通常昇温分析により分離分析し、その後、質量分析計 (MS) により検出されます。

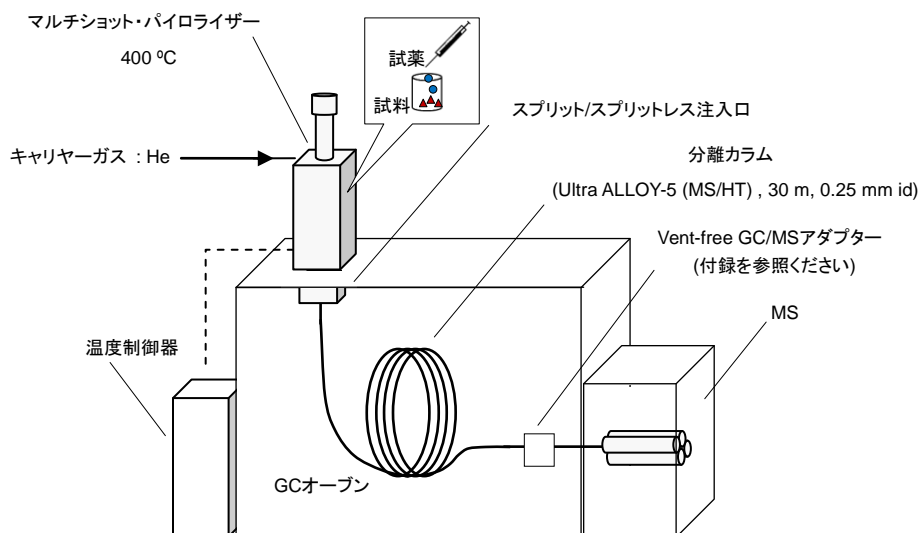



図 8.1　Py-GC/MS法の装置構成図

8.2　PyGC-MSライブラリーおよびPyrolyzate-MSライブラリーの測定条件

PyGC-MSライブラリーおよび、Pyrolyzate-MSライブラリーは、7.2.1項に示す分析条件を用いて測定しました。この条件は、当社の研究開発陣が、数年にわたり基礎検討をした結果に基づいております。

またPyGC-MSライブラリーの特徴は、未知試料の測定や、独自のライブラリー構築の際に、異なった初期温度・流量条件やカラムでの測定によりその保持時間が変動しても検索結果には、大きな影響を受けない積分・合算のアルゴリズム (Integration-Summation: INT-SUM) を採用していることです。

8.2.1 PyGC-MS法の測定条件例

A. 装置

熱分解装置	：	マルチショット・パイロライザー (EGA/PY-3030D, フロンティア・ラボ製)
GC/MS	：	各社の四重極型GC/MS
分離カラム	：	Ultra ALLOY-5 (5% diphenyldimethylpolysiloxane) 長さ30 m、内径0.25 mm、膜厚 0.25 μm (MS/HT) (P/N：UA5 (MS/HT) -30M-0.25F, フロンティア・ラボ製)

B. 試料と試料カップ

試料量	：	約 0.1 mg
試料形状	：	粉末状 (6.2.2章の微粉末器具のポリマープレッパーを使用)
測定試料カップ	：	ディスポーザブル・エコカップLF (80 μl用、 P/N：PY1-EC80F)
サンプラー	：	ダブルショット用、シングルショット用サンプラー あるいはオートショット・サンプラー

C. 装置の温度と流量条件

PY条件

熱分解温度	：	400℃
PY-GC ITF温度	：	300℃

GC条件

GCオーブン温度	：	40℃ (2min) →320℃ (20℃/min, 14 min 保持)
GC注入口温度	：	300℃
GC/MS ITF温度	：	280℃
キャリヤーガス	：	Helium
スプリット比	：	1/100
カラム流量	：	1 ml/min

MS測定条件

測定質量範囲	：	m/z 29～550
サンプリング回数	：	2 (3 scan/秒)
スレッショルド レベル	：	200カウント
マルチプライヤー	：	Autotune電圧値より200V低い電圧

第9章 **Py-GC/MS法による添加剤の測定**

9.1　Py-GC/MS法とその流路構成

ADD-MSライブラリーは、弊社の研究開発が、数年にわたり基礎検討をした結果に基づき、ポリマーと比べ比較的分子量の小さな添加剤に注目して、瞬間熱分解GC/MS (Py-GC/MS) と、一部添加剤については熱脱着GC/MS法 (TD-GC/MS) により得たMSデータに基づいて構築したものです。多くの各種添加剤の高分子材料中の濃度は一般的に0.1%程度であるため、ポリマーの熱分解生成物に比べてパイログラム上におけるピーク強度は小さくなるために、その分析法として溶媒抽出や吸着カラムクロマト展開などを行い、各種の濃縮前処理が使用されています。それらの前処理後に、Py-GC/MS法を用いて、主成分を含む熱分解生成物に注目して、添加剤の分析を行います。また、選択的試料導入装置を用いて、目的添加剤の溶出温度区分のみを熱脱着・ハートカット分析することで、これらの前処理を簡略化することも可能です。

一般的なPy-GC/MS、およびTD-GC/MS法の分析装置の構成を図 9.1、本ライブラリーの詳細な分析条件を9.2項に示します。基本的な測定操作は、試料を入れた試料カップをマルチショット・パイロライザーにセットした後で、一定温度に設定した熱分解炉の中心部に自由落下させて瞬間熱分解させます。生成した熱分解物は、GCのsplit/splitlessの注入口を通過し、そこで約1/100に分割された成分が分離カラムに入り、その後ＧＣオーブンをプログラム昇温させて分離分析し、質量分析計 (MS) により検出します。

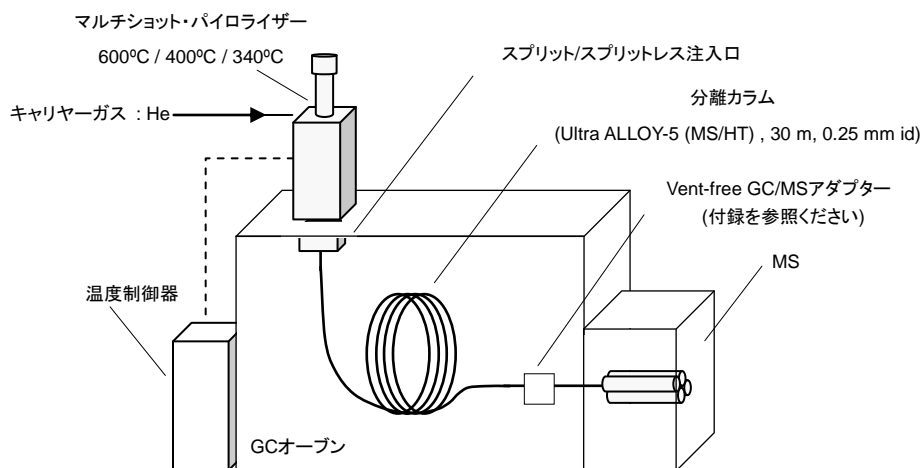



図 9.1　Py-GC/MS法の装置構成図

9.2　　ADD-MSライブラリーの測定条件

8.2.1項にADD-MSライブラリーで使用した分析条件を示しました。この条件は、F-SearchのPyGC-MS ライブラリーの測定条件と同様です。

また本ライブラリーの構成は、NISTやWileyライブラリーの従来のMSライブラリーと同様であり、各成分のMSスペクトルを集約したものです。そしてTIC上のクロマトグラムのピークが与えるMSスペクトルを、添加剤ライブラリー (製品名：ADD-MSライブラリー) に対して検索し、候補化合物をヒット率の高い順番で表示させるものです。表示画面の上段には検索対象の質量スペクトルが、中段にはライブラリー中の候補の質量スペクトルが表示されます。また、クロマトグラム/サーモグラム表示に切り替えて類似度を視覚的に比較することができます。また保持指標 (Retention Index：RI) *1が表示されますので、MSスペクトルが類似していても、RI値がほぼ同一であることは必要ですので、候補化合物の絞込みに有効に活用できます。

＊1 ：保持指標 (RI) とは、飽和炭化水素数に100を乗じた指標を基にして表示した数字で、同一固定相液体のカラムであれば、カラム長さや分析温度などにより大きく影響されない指標です。

9.2.1　　Py-GC/MS法およびTD-GC/MS法の測定条件

A. 装置

熱分解装置	：	マルチショット・パイロライザー (EGA/PY-3030D, フロンティア・ラボ製)
GC/MS	：	各社の四重極GC/MS
分離カラム	：	Ultra ALLOY-5　(5% diphenyldimethylpolysiloxane) 長さ30 m、内径0.25 mm、膜厚 0.25 μm　(MS/HT) (P/N：UA5 (MS/HT) -30M-0.25F, フロンティア・ラボ製)

B. 試料と試料カップ

試料量	：	約 0.03 mg
試料形状	：	粉末状あるいは液体状
測定試料カップ	：	ディスポーザブル・エコカップLF (80 μl用、 P/N：PY1-EC80F)
サンプラー	：	ダブルショット用、シングルショット用サンプラー あるいはオートショット・サンプラー

C. 装置の温度と流量条件

PY条件

熱分解温度	：	600℃
熱脱着温度	：	400℃
(ゴム老化防止剤)	：	340℃
PY-GC ITF温度	：	300℃

GC条件

GCオーブン温度	：	40℃ (2min) →320℃ (20℃/min, 14 min 保持)
GC注入口温度	：	300℃
GC/MS ITF温度	：	280℃
キャリヤーガス	：	Helium
スプリット比	：	1/100
カラム流量	：	1 ml/min

MS測定条件

測定質量範囲	：	m/z 29～550
サンプリング回数	：	2 (3 scan/秒)
スレッショルド レベル	：	200カウント
マルチプライヤー	：	Autotune電圧値より200V低い電圧

9.2.2 添加剤の熱脱着あるいは熱分解測定時における諸注意点

測定試料について

A. 添加剤が主成分である試料を分析する場合

このような試料は、分析対象物の濃度が極めて高いために、 ADD-MS13ライブラリーと類似したTICクロマトグラムとなります。この場合に、主成分のTIC上における大きなピークがMS検出器で飽和現象を生じた場合は、MSスペクトルのパターンが異なることがあり、ライブラリー検索でヒット率が低下することがあります。このときに、飽和しているかどうかを判定するには、ピークの頂点の質量スペクトルと、同じピークの立ち上がり部の質量スペクトルとを比較する方法があります。

B. 0.1％以下の微量添加剤を測定対象とする場合

B1) 通常の前処理法：このような試料については、分析対象物の濃度は極めて低いために、多くの共雑ピークに混在したクロマトグラムとなるために、目的ピークの検出確認が困難なことがあります。このような場合は、通常行われている手法として、目的化合物を対象とした溶媒抽出･吸着カラムクロマト展開などで精製し､濃縮します｡それらの前処理後に、Py-GC/MS法を用いて、主成分を含む熱分解生成物に注目して、添加剤の分析を行い、目的化合物のMSスペクトルを添加剤ライブラリーに対して検索します。あるいは MSスペクトルの特徴的な数個の質量数を用いて各イオンのクロマトグラムを表示させることで、定性することが可能です。これにはF-Searchの[View]－[Mass Chromatograms]が便利です。

B2) マルチショット・パイロライザーを用いる簡易前処理法：この手法では、目的添加剤の溶出温度画分を発生ガス分析法 (EGA) であらかじめ測定しておき、その温度画分に注目して熱脱着法を使用します。目的成分が炭素数で20以下の場合には、カラム前端における

冷却トラップ法による分析法が必要となります。この場合の測定試料量は、試料カップ (L)に約1/2程度採取します。粉末試料の場合は、その上部に清浄な石英ウールを軽く詰めることで、試料の飛散防止ができます。

　その他の注意点は、本マニュアルの第7章をご参照下さい。

索引